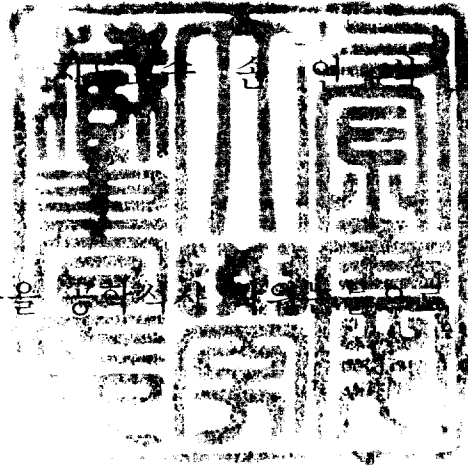


공학석사 학위논문

응집공정에서 알루미늄 가수분해중 분포특성



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2006년 2월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

전 수 석

이 논문을 전수석의 공학석사 학위논문으로 인준함

2005년 11월 19일

주 심 공학박사 이 동 욱



위 원 공학박사 이 환 우



위 원 공학박사 손 인 식



목 차

I. 서론	2
2.1 알루미늄의 가수분해 및 가수분해 종의 특성	4
2.1.1. 알루미늄 가수분해	4
2.1.2. 알루미늄 구조	11
2.1.3 알루미늄 가수분해종의 화학적인 특성 분석	13
2.2 혼화(Mixing)	15
2.3 금속혼화와 응집 메카니즘	20
III. 재료 및 방법	22
3.1 실험장치	22
3.2 응집 실험	22
3.3 Al(III) 가수분해 종의 특성실험 (Ferron method)	24
IV.결과 및 고찰	26
4.1 알루미늄 가수분해 종 분포특성	26
4.2 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포	29
4.3 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포	36
4.4 알루미늄 가수분해 종 동역학	41
4.5 응집 pH에 따른 알루미늄 가수분해종의 변화	45
V. 결 론	49
참 고 문 헌	50

List of Table

Table 2.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysi	4
Table 3.1. Chemical characteristics of Alum and PACl	22
Table 4.1 Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing	39
Table. 4.2 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=150/sec	43
Table. 4.3 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=550/sec	43

List of Figures

Fig. 2.1 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$. monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$. (Dempsey, 1989)s.	5
Fig. 2.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ (from Hem and Roberson, 1990)	9
Fig. 2.3 Formation pathway for aluminum hydroxide deveiopment.(Hsu and Bates1984)	9
Fig. 2.4 Schematic representation of network of aluminum hydroxide octahedra(gibbsite pattern)	11
Fig. 2.5 Structure of $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ ion	11
Fig. 2.6 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing	14
Fig. 2.7 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process	16
Fig. 2.8 Sub-Processes in the rapid mixing process and their interaction	18
Fig. 3.1 Schematic diagram of Jar and paddle	21
Fig. 4.1 Ferron reactions with each monomeric Al concentration	27
Fig. 4.2 Correlation of absorbance and standard Al solutions	27
Fig. 4.3 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (G=150/sec, Coagulant dose= 0.1mM as Al, purewater)	30
Fig. 4.4 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (G=550/sec, Coagulant dose= 0.1mM as Al, purewater)	30
Fig. 4.5 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (G=150/sec, Coagulant dose= 0.1mM as Al, rawwater)	32
Fig. 4.6 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions(G=550/sec, Coagulant dose= 0.1mM as Al, rawwater)	32
Fig. 4.7 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions	

(G=550/sec, Coagulant dose= 0.15mM as Al, pure water)	34
Fig. 4.8 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (G=550/sec, Coagulant dose= 0.15mM as Al, rawwater)	34
Fig. 4.9 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=150/sec, purewater)	37
Fig. 4.10 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=550/sec, purewater)	37
Fig. 4.11 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=150/sec, rawwater)	38
Fig. 4.12 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=550/sec, rawwater)	38
Fig. 4.13 Pueudo first-order plots of monomeric Al for the mixing condition and coagulant dose	42
Fig. 4.14 Pueudo first-order plots of polrmeric Al for the mixing condition and coagulant dose	42
Fig. 4.15 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)	46
Fig. 4.16 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 7.0, coagulant dose=0.1mM, rawwater)	46
Fig. 4.17 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)	47
Fig. 4.18 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)	47

Characteristic of Al Hydrosis Species in Coagulation Process

Soo-Sug Jun

*Department of Construction Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

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 is added to water, monomers, polymers, or solid precipitates may form. The color intensity for monomeric Al was read 3min after mixing. With standard Al solution containing monomeric Al only, the Al-ferron color intensity slightly increased with until about 3min.

During the rapid mixing period, for purewater, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) constant by rapid mixing condition, but for raw water, the species of Al 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 conditom. For pure water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, *Ka and Kb* showed lower values. Also, for raw water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, *Ka and Kb* showed lower values. At A/D and sweep condition, both $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ and dissolved Al(III) (monomer and polymer) exist, concurrent reactions by both mechanism appear to cause simultaneous precipitation.

I. 서론

상수원의 심각한 오염을 해결하기 위해서는 정수공정의 효율적인 운전이 요구되어진다. 이러한 정수공정의 효율적인 운전과 오염물질의 효과적인 제거를 위해서는 후속처리공정에까지 영향을 미치는 응집공정에 대한 효과적인 운전이 절대적이라 하겠다. 응집공정의 비효과적인 조작은 여과지의 부하량 증가에 따른 빈번한 역세척 작업과 여과효율저하로 인해 수질이 불량하게 된다. 따라서 정수처리 전단부에서 이루어지는 응집공정은 정수처리 공정중에서 가장 중요한 공정이라 하겠다.

응집공정의 특성상 응집공정에서는 화학약품의 사용은 필수적이며 Alum과 같은 Al(III)계 응집제는 정수처리공정에서 가장 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 응집제에 관한 일반적인 이론 및 이해는 평형상수 및 용해도등의 이상평형상태 (Ideal equilibrium state)에 근거하여 왔다. 그러나 응집제는 응집공정중 급속혼화공정에 투입되어 아주 짧은시간에 가수분해반응이 일어나 응집효율에 많은 영향을 미치고 있다. 응집공정에서 중요한 역할을 하는 급속혼화공정은 원수에 응집제를 첨가하여 짧은 시간내에 균일하게 확산·분산시킴으로써 Alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)과 같은 금속염 응집제가 가수분해되면서 생성되는 여러가지 가수분해산물이 원수 중의 오염물질 (음으로 하전된 콜로이드 및 용존성 유기물질)을 중화 및 흡착등의 과정에 의해서 침전성이 양호한 보다 큰 입자(floc)를 생성할 수 있도록 유도하는 수처리 공정을 말한다. 특히, 이러한 응집메카니즘에는 크게 흡착·전하중화 (Adsorption and Destabilization, A/D) 메카니즘과 sweep floc 메카니즘이 있다. A/D(흡착·전하중화)에 의한 응집은 sweep floc 응집에 비해 콜로이드와 응집제간의 결합력이 강하고 소량의 응집제로도 전하중화를 이룰 수 있게 된다. 그러나 흡착·전하중화를 이루기 위해서는 알루미늄계 응집제가 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 로 변하기 전인 가수분해종과 반응이 일어나야 하나 Al^{3+} 이온이 수중에서 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 로 변하기까지의 시간이 매우 짧으므로 (1~7sec) 빠른 시간내에 응집제를 높은 교반강도로 오염물질과 접촉시켜 주어야 흡착·전하중화에 의한 응집을 유도할 수 있다. 이에 따라, 응집공정에서의 Al(III) 가수분해 반응에 관한 연구는 중요하다고 볼 수 있다. 하지만 Al(III) 가수분해 반응 특히 가수분해 동역학 및 생

성물질에 대한 연구는 많이 이루어지지 않은 실정이며 또한 $Al(III)$ 가수분해종을 정확히 파악하는데도 많은 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 응집혼화공정에서 교반강도와 교반시간에 따라 형성되는 $Al(III)$ 가수분해종 분포특성을 분석하고, 응집제 투입농도에 따른 가수분해종 분포특성을 조사하고자 하였다. 끝으로 응집 pH에 따라 형성되는 가수분해종의 형성과 시간에 대한 거동을 분석하여 응집공정에서 효율적인 운전방안을 제시하고자 한다.

II. 문헌연구

2.1 알루미늄의 가수분해 및 가수분해 종의 특성

2.1.1 알루미늄 가수분해

금속염은 대부분 수용액 내에서 물과 반응하여 이온성분이 다른 이온 또는 분자로 변한다. 그 결과 대개의 경우 수소이온 또는 수산(水酸)이온이 생겨 산성 또는 알칼리성이 되는데, 그 세기는 성분인 산 또는 염기의 세기와 관계가 있다. 예를 들면, 강한 산과 강한 염기로 이루어지는 염(염화나트륨·질산칼륨 등)은 거의 가수분해를 일으키지 않지만, 약한 산과 강한 염기로 이루어지는 염(탄산나트륨·시아나화칼륨 등)이나 강한 산과 약한 염기로 이루어지는 염(황산나트륨·황산알루미늄 등)은 물에 의하여 원래의 산과 염기로 분해된다. 유기화합물, 즉 굳기름·산무수물·산염화물·산아미드·단백질·펩티드·할로젠화알킬·아세탈·에테르·녹말·당·셀룰로오스 등의 경우는 구성 성분으로 분해하거나 분자의 형식이 변하는 경우가 있다. 이들 유기화합물의 가수분해는 각각 특수한 명칭으로 불리는 경우가 있다. 즉, 에스테르의 가수분해(산+알코올)는 비누화라 하고, 수크로오스의 가수분해(글루코오스+과당)는 전화(轉化)라 한다. 사람의 소화기 내에서 음식이 소화되는 과정도 가수분해이다. 예를 들면, 녹말은 아밀라아제의 접촉작용으로 가수분해되어 말토오스가 되고, 이 말토오스는 다시 말타아제의 접촉작용으로 가수분해되어 포도당으로 변해서 비로소 흡수된다. 이러한 가수분해를 당화(糖化)라 한다. 또 단백질은 트립신 등 효소의 접촉작용으로 가수분해되어 아미노산이 된 후 흡수되는데, 이것은 펩티드결합이 끊어지는 것이다. 이 밖에도 자연계의 화학반응에는 가수분해의 예가 많다. 위와 같은 가수분해에서 대개의 경우 촉매가 있으면 반응속도가 증가하는데, 생체 내에서의 가수분해에는 많은 종류의 가수분해효소가 촉매작용을 한다.

수용액에서 알루미늄은 가수분해하려는 강한 경향이 있으며, 가수분해의 산물로는 monomeric species, polymeric species, precipitate ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$)가 있다. monomeric

species은 하나의 중심이온을 갖는 착화합물이며, 하나 이상의 중심이온을 가질 경우 polymeric species라 한다. 수중에서의 알루미늄 수산화물의 용해도 즉 알루미늄과 OH를 함유한 용해성 종의 형태와 안정성에 대하여 많은 연구가 이루어져 있다(Hem and Roberson, 1967). Table 2.1에서 K는 각 종들의 알루미늄 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로 Table 2.1의 상수들을 이용하여 알루미늄 수산화물의 용해도를 Fig. 2.1과 같이 도식화하였다. Table 2.1에 나타낸 반응에서 금속 수산화 착화합물이 형성될 때 수소이온들이 유리됨을 알 수 있다. 따라서 log(화학종)대 pH 그래프는 용해성 금속염의 용해도에 관한 수산화 착화합물 형성의 영향을 나타내기 위해 사용될 수 있다.

알루미늄의 일반적인 특성은 pH 4.5이하와 pH 8이상에서는 모노머 종이 주종을 이루고 있다. pH 4.5이하에서 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 가 주종을 이루며 이는 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$ 로 표현되기도 하며 pH 8이상의 경우 $\text{Al}(\text{OH}_4)^-$ 가 주된 종으로 존재한다 (Schofield and Taylor, 1954; Frink and Peech, 1962; Baes and Mesmer, 1976).

Table 2.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis.

Reaction	log K (25°C)
(1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K_{11} = -4.97$
(2) $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K_{12} = -9.3$
(3) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\log K_{13} = -15.0$
(4) $\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$\log K_{14} = -23.0$
(5) $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$\log K_{22} = -7.7$
(6) $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	$\log K_{34} = -13.94$
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	$\log K_{13, 32} = -98.73$
(8) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\log K_{\text{am}} = -31.5^*$
(9) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\log K_{\text{so}} = -33.5^*$

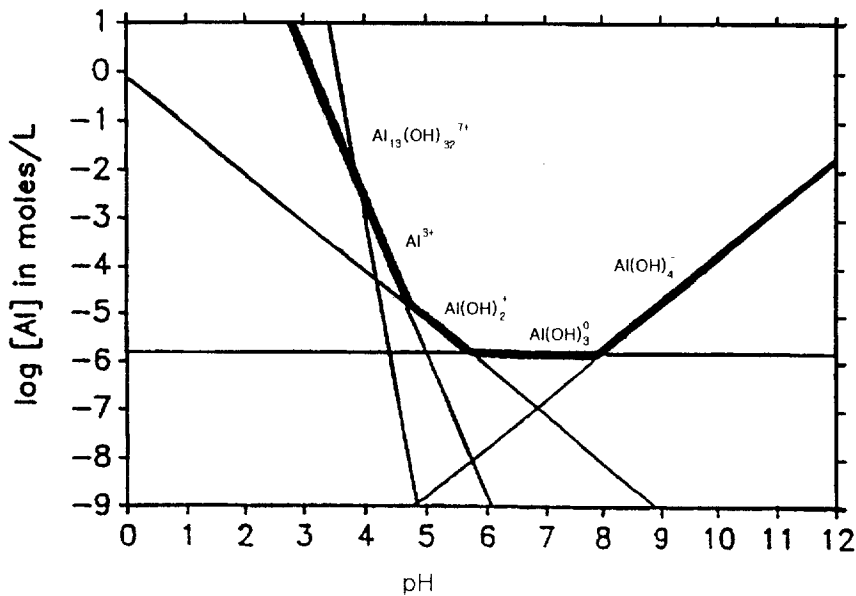


Fig. 2.1 Solubility diagram for Al(OH)_3 . monomeric and polymeric Al species in equilibrium with Al(OH)_3 . (Dempsey, 1989)

Fig. 2.1은 Table 2.1의 자료로부터 $\text{Al(OH)}_{3(c)}$ 용해도를 나타내었다. Fig. 2.1에 나타난 바와 같이 수용액 상에서의 알루미늄 화학종의 분포는 pH에 따라 다르게 나타난다. Al(OH)_2^+ 와 Al(OH)_3^0 종은 그들의 등온역학적인 데이터가 불확실하기 때문에 정확한 농도는 알 수가 없으며 알루미늄은 적어도 약 6.2의 pH에서 용해성이며 10^{-4}M 알루미늄 용액은 pH 5.8-8사이에서 $\text{Al(OH)}_{3(c)}$ 침전물을 형성한다. pH 5.7이하에서 $\text{Al(OH)}_{3(c)}$ 은 용해성으로 존재하며 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ 인 양이온성 폴리머종이 우세하며 pH 8 이상에서는 음이온성 알루미늄인 Al(OH)_4^- 가 지배적이다. 이와 같이 각 pH에서의 알루미늄 반응은 가수분해 반응역학에 의해서 좌우된다. 즉, 폴리머 상태의 Al 종은 실제 평형상태에서 생성된 종이 아니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 화학종으로서 침전물상태의 Al(OH)_3 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물질이다 (kinetic intermediates). Hen and Roberson (1967)에 따르면 중성 pH (6.5-7)에서는 알루미늄 이온과 물분자 사이의 구조는 8면체의 중앙에 알루미늄이 위치하고 물분자는 각 정점에 위치하고 있으며 높은 pH의 경우에는 4중 배위결합 배열을 하려는

경향이 있다고 하였다. 폴리머성 종의 경우 폴리머형태의 개념은 단위체로 연결되는 알루미늄 원자의 수 또는 OH^- 기에 제한을 두지 않는다. 이는 산성영역에서는 용액의 pH가 증가할수록 알루미늄 분자의 전하밀도는 가수분해로 인해 감소하며 그와 같은 결과로 알루미늄은 고분자화 되며 알루미늄 이온이 복합체를 더 많이 함유할수록 구조단위는 더 커지게 될 것이다. 2개의 모노머성 알루미늄이온은 Fig. 2.2에서 도식화한 것처럼 2개의 OH^- 를 공유하고 2개의 물분자가 제거됨으로 인해 dimer ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$)의 형태로 결합될 수 있다. 2개의 공유된 OH^- 기 이온은 2개의 알루미늄 이온과 연결되는 2중 OH^- 가교형태를 이루며 이러한 결합은 수산화 알루미늄 결정구조의 기본이 된다. 그러나 이 알루미늄 dimer는 안정된 종의 형태로 있지 않으며 수용액에서 많은 양으로 존재하지 않는다(Hsu, 1977). 알루미늄 가수분해 산물(AHP)의 고분자화 특성과 매카니즘은 많은 연구자들에 의해서 연구되어져 왔다 (Stumm and Morgan, 1962; Matijevic et al., 1966; Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Matijevic and Stryker, 1966; Hem and Roberson, 1967; Stumm and Morgan, 1970; Schoen and Roberson, 1970; Mesmer and Baes, 1971; Smith and Hem, 1972; Baes and Mesmer, 1976; Hsu, 1977; Bersillon et al., 1978). 폴리머성 종은 중성 pH에서 비교적 우세종으로 나타나고 있다고 여겼다 (Bersillon et al., 1978). 다른 연구자들은 다핵의 착화합물은 안정한 상태가 아니며 고체상의 구성과정에서 중간산물을 대표하며 과포화 용액에서 가장 잘 생산된다고 하였다 (Stumm and Morgan, 1962, 1970; Park, 1972). 한편, 다른 연구자들은 폴리머성 종은 안정한 상태로 있으며 형성되는 폴리머에 대한 안정도 상수를 결정하였다 (Matijevic et al., 1967; Aveston, 1965; Matijevic and Stryker, 1966; Mesmer and Baes, 1971; Baes and Mesmer, 1976). 몇몇 연구자들은 다수의 폴리머종이 존재하고 이때 폴리머종들의 크기는 pH가 고형물 최소 용해도의 pH에 접근함에 따라 그 크기는 증가한다고 하였다 (Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Smith and Hem, 1972; Bersillon et al., 1998). 이러한 견해는 빛의 분산실험과 초원심 분리실험에 의해서 증명되었으며, 이런 다양한 폴리머의 크기는 폴리머당 알루미늄 원자의 수에 따른다고 하였다 (Patterson and Tyrec, 1973; Stol et al., 1976; Aveston, 1965). 이러한 폴리머들은 gibbsite나 bayerite같은 crystalline 알루미늄수산화물 구조의 sub-site구조를 가지고 있으며 이런 구조의 기본 sub-site구조는 알루미늄 분자에 이중의 OH^- 가 가교를 포함한 6개의 링으로 구성되어 있다(Hsu and Bates, 1964; Aveston,

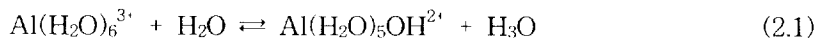
1965; Hem and Roberson, 1967; Stol et al., 1976).

이러한 수용액상에서 Al(III)의 화학적 특성에 관여하는 주된 화학적 인자는 금속이온의 가수분해이다. 알루미늄이온(Al^{3+})은 수용액상에서 쉽게 가수분해되며 자연수 중에 OH^- 이외의 기타 경쟁적인 리간드(ligand)가 없을 때 자연수의 pH 조건하에서 OH^- 이온과 여러 가지의 결합된 형태로 존재한다. 그러므로 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)의 메커니즘에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 Al(III)계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al의 가수분해 종이 각기 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해 중 중에서 폴리머 상태의 Al은 높은 양전하를 띠고 있어 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하 변이에 가장 효율적인 가수분해 종으로 알려져 있다 (Pouillot와 Suty, 1992).

수용액 상에서 Al 이온이 가수분해를 일으키는 것은 배위결합 반응의 일종으로 수화되어 존재하는 Al이온, $Al(H_2O)_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와의 리간드 치환반응이다.

다음의 일반적인 반응식은 모노머 (monomer) 상태의 Al 가수분해 종만을 고려할 때 수화되어 가는 Al 이온의 단계적인 가수분해 반응을 나타낸다.

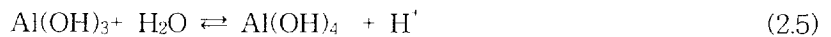
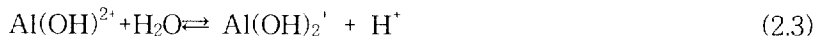
즉,



또는



식에서 Al^{3+} 이온과 결합된 H_2O 리간드를 생략하면,



식 (2.1)~(2.5)에 나타낸 바와 같이 Al의 가수분해 반응은 OH^- 이온과 수화된 물분자의 단계적 치환에 의해 이루어진다. 식 (1)에서 표시된 바와 같이 결합되어 있는 H_2O 분자가 OH^- 이온으로 전환됨으로서 가수분해 반응에 의해 생성된 종은 Brönsted 이론에 의한 산의 정의에 따르면, 산은 전자 제공자(proton donor)로 정의하고 있어서 일종의 산으로 여길 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 가수분해 반응은 산-염기 반응에 의존하기 때문에 수용액의 pH는 가수분해 화학종의 생성을 및 분포에 주된 영향을 미친다. 이러한 Al 종의 분포 및 농도에 대한 pH의 영향을 그래프 상에 도식화하면 수용액상에서의 Al(III) 종들의 거동을 보다 명확히 이해할 수 있다.

Fig. 2.3는 산성용액에서 Al 종이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상태로 변화하는 과정을 나타내고 있다. 폴리머종과 침전물사이의 구별이 어렵기 때문에 이 진행의 정확한 시간은 알 수 없다. Fig. 2.2에 나타낸 바와 같이 폴리머 상태의 Al 종의 형성과정은 모노머 상태의 Al 종이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상태로 전이하는 과정 중에서 생성된 것으로서 가수분해 반응의 반응역학에 따라 다르게 나타나므로 상당히 복잡하다는 것을 알 수 있다. 이렇게 중간물질로 형성되는 폴리머 상태의 Al 종의 분포 및 반응율은 이러한 상태에 따라서 응집 효율이 다르게 나타나기 때문에 수처리의 응집분야에서 매우 중요한 현상이다.

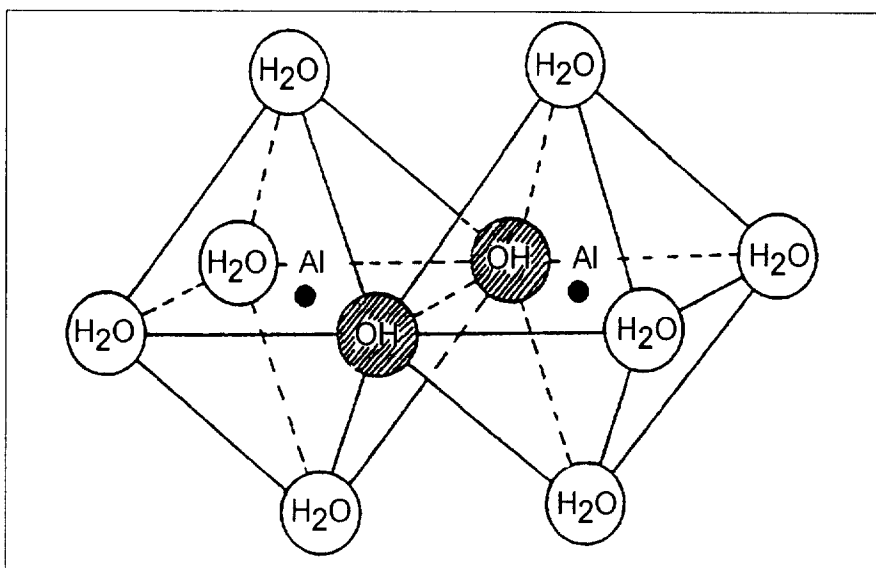


Fig. 2.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ (from Hem and Roberson, 1990)

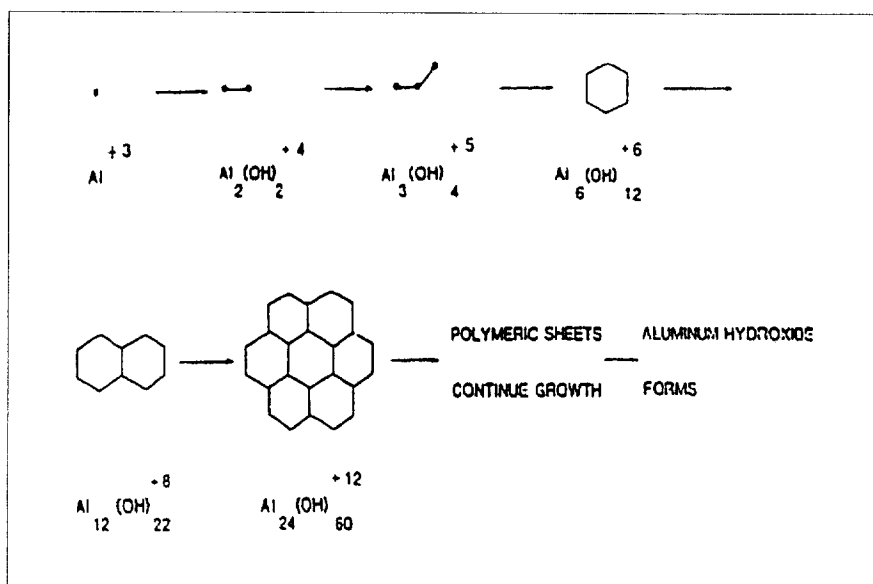


Fig. 2.3 Formation pathway for aluminum hydroxide development. (Hsu and Bates 1984)

2.1.2 알루미늄 구조

Brosset et al.(1954)와 Hsu(1977)의 알루미늄의 가수분해에 관한 연구에서 폴리머는 결정형 알루미늄 수산화물의 조직과 유사하다고 하였다. 결정형 알루미늄 수산화물의 알루미늄 이온은 OH^- 가교에 의해서 연결된 6각형 링구조로 분포 되어있다. Al-OH-Al 결합친화력에 따라 알루미늄 이온 사이의 반발력이 균형있게 작용한다면 그 구조는 안정하다고 할 수 있으며 이러한 원리는 폴리머에서도 적용되며 폴리머 중 이 안정한 상태라면 용해성 폴리머의 알루미늄 이온과 OH^- 이온 사이의 배열은 알루미늄 수산화물과 유사한 배열을 한다(Fig. 2.4). 그러나 알루미늄 수산화물 구조에서 모서리의 각 OH^- 이온은 단지 1개의 알루미늄이온과 연결되어 있어서 용액에서 H^+ 이온과 빨리 평형에 도달한다. 보고된 알루미늄 수산화물의 isoelectric point은 pH 8.0 - 9.2 범위 이므로 알루미늄 수산화물 입자들은 거의 산성에서 양전하를 띄고 있으나 알루미늄 원자당 양전하는 입자 크기가 감소함에 따라 증가한다 (Amirtharajah 와 Mills, 1982)

Johansson (1960)은 NaOH/Al molar ratio가 2.5인 부분적으로 중화된 알루미늄염의 용액에 Na_2SO_4 를 첨가하여 결정화된 황산알루미늄 용액을 제조하였으며, 이 결정은 X-ray 구조분석에 의해 $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ 의 기본단위로 구성되어 있다고 추정하였다. 이 구조는 하나의 알루미늄 이온에 4개의 산소 이온이 4면체로 배위결합 되어 있고 그것은 차례로 4면체의 4개의 모서리에서 4개의 trioctahedral OH-Al에 의해서 둘러 쌓여있다 (Fig.2.5). Johansson(1960)은 용액내에서의 OH-Al 폴리머은 이와 같은 원자배열이라고 주장했다. 용액에서 이 종의 존재는 원심분리기를 사용한 Aveston (1965)에 의해서 연구되었다.

Akitt 와 Greenwood(1972), Akitt 와 Farthing(1978)은 Al NMR을 사용하여 두 개의 peak을 관찰하였다. 하나의 peak는 모노머성 알루미늄 이온으로 추정 되고 다른 peak는 폴리머 중앙의 AlO_4 그룹의 알루미늄 원자로 추정이 된다. 이러한 NMR에 관한 연구는 이후 많은 연구자에 의해 확인 되었다 (Bottero et al., 1987; Bertsch, 1987)

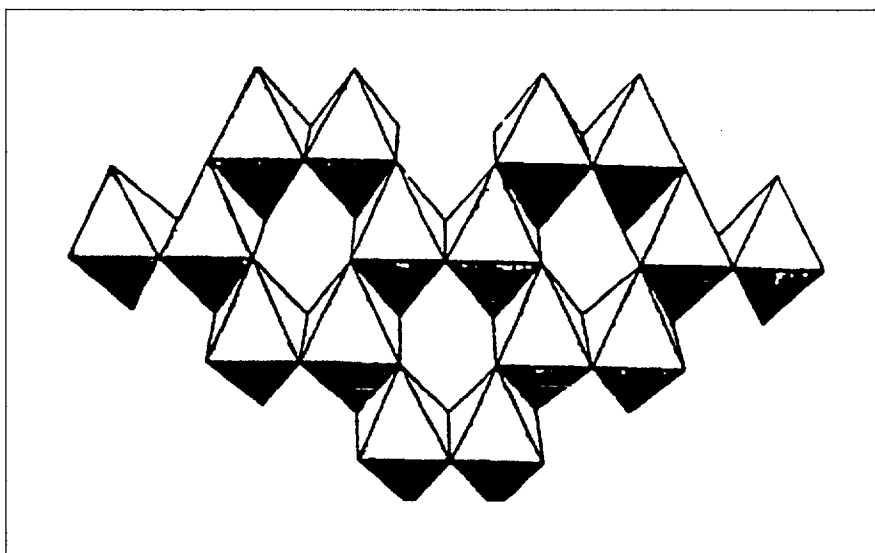


Fig. 2.4 Schematic representation of network of aluminum hydroxide octahedra(gibbsite pattern).

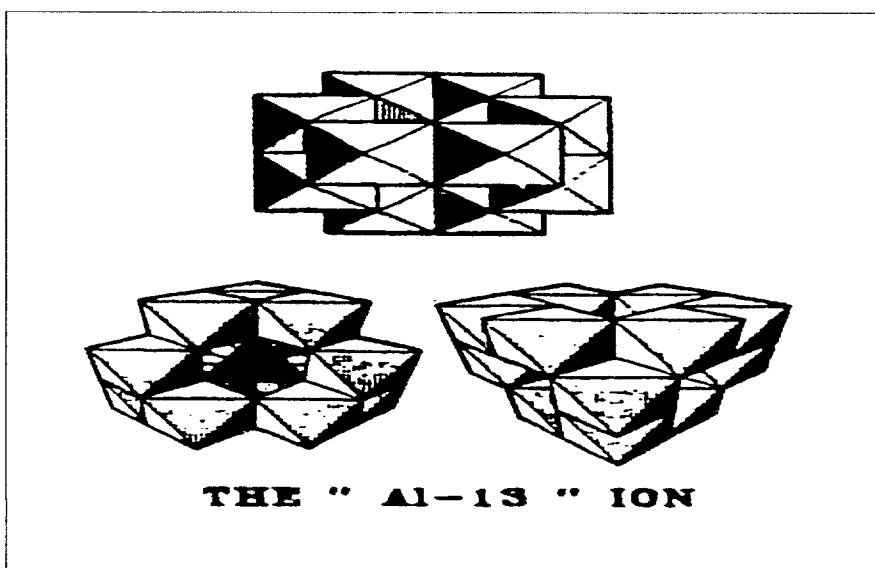


Fig. 2.5 Structure of $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ ion

2.1.3 알루미늄 가수분해종의 화학적인 특성 분석

Al과 착화합제와의 반응율로서 Al종을 분석하는 방법에는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론 (ferron, 8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법 등이 있다. 본 연구에서는 이 중에서 ferron 방법(Parker,1992)이 간단하고, 정확하며, Al과 ferron이 중간정도의 반응성을 보이기 때문에 ferron (8-hydroxy-7-iodo-5-quinolinol-sulfonic acid)을 사용하였다. 최근의 연구에서는 부분적으로 중화된 알루미늄 용액과 페론시약의 급속한 혼합후에 흡광도의 증가를 계속해서 모니터링하는 흡광광도계를 사용하였다. Ferron은 Davenport (1949)에 의해 Al 정량분석을 위해 도입되었다. Smith(1971), Smith와 Hem (1972)은 부분적으로 중화된 Al 용액에서 모노머 Al과 ferron이 즉시 반응한다는 가정 하에서 모노머와 폴리머를 구분하였다. Bersillon (1988) and Smith와 Hem (1972)은 모노머 Al을 정량하기 위해 흡광도를 측정할 때 30초의 반응시간 후의 흡광도를 적정한 값으로 제시하였다. Smith와 Hem (1972), Tsai와 Hsu (1984), Bertsch 등 (1986)은 폴리머성 hydroxy-Al과 ferron의 반응이 의사 1차 반응역학 (pseudo first-order kinetic)을 따른다는 것을 확인하였다. Jardine과 Zelazny (1986)는 ferron과 Al 용액이 일련의 세 가지 일차반응-급격한 모노머 Al 반응, polymer Al의 느린 반응, 매우 느린 큰 polymer 또는 콜로이드성 상태의 Al 반응으로 나타내었다. Jardine과 Zelazny(1986)는 최초의 두 반응이 중첩하기 때문에 비선형 최소자승법을 채택하여 임의적인 시간선택을 피하여 흡광도-시간의 함수로 모노머성 Al을 정량화 하였다. 이후, Jardine과 Zelazny(1987)는 최초 250초의 반응시간 동안은 두 가지의 동시적인 의사 2차반응으로 설명하기에 적당하다고 발표하였으며 폴리머성종으로부터 빠르게 반응하는 모노머성종을 구별하기 위해서 동시에 1차반응을 이용하여 데이터를 분석하였다. 이들은 보다 정확하게 알루미늄양을 정량하려고 접근하였다. 또한 페론과의 반응역학을 pseudo n차반응에 의하여 분석하였다. 결과적으로 단핵과 다핵알루미늄 반응은 pseudo 2차반응에 의하여 더욱 정확하게 묘사되었다고 보고하였다. Parker 등(1989, 1982)은 유사한 접근을 시도 하였고 다음과 같이 결론지었다. 단핵알루미늄과 페론과의 반응은 실제로 pseudo 2차반응에 적합하나, 다핵알루미늄 반응은 pseudo 1차반응에 더욱 일치한다고 설명하였다. 여러 연구자들에 의해서 단핵알루미늄은 3분안에 반응이 완전해지고 다핵알루미늄은 30분안에 완전히 일어난다고

보았다. 그리고 일련의 흡광도의 증가는 점차적으로 작아지며, 이는 비반응성인 precipitate 종임을 나타낸다.

2.2 혼화(Mixing)

수처리 공정에서 혼합공정은 몇 가지 단계에서 이용되어지는데 그 중 3가지 주요 공정은 다음과 같다.

(1)Initial mixing or rapid mixing (입자의 불안정화를 위해 응집제가 가해질 때의 혼합공정) (2)Slow mixing or flocculation (불안정화된 입자를 서로 충돌시켜 플럭 형성을 크게하는데 사용되어지는 혼합공정) (3)Mixing of disinfectants (미생물 재성장을 방지하기 위해 염소 소독공정에 사용되어 지는 혼합공정)

여기서 혼합(mixing)이란 응집공정중에 따르는 두가지 혼합공정(rapid mixing, slow mixing)에 대한 것을 말하는데, Rapid mixing은 응집제와 오염물질간의 화학적 반응을 포함하므로 급속“혼화”라 일컬어지고, slow mixing는 입자간 충돌에 의한 물리적 반응을 의미하므로 완속“혼합”이라 표현되어진다.

Fig. 2.6은 응집제로 alum(aluminum sulfate)을 사용할 경우 수처리공정에서 두 가지 혼합공정의 도식을 나타낸 것이다.

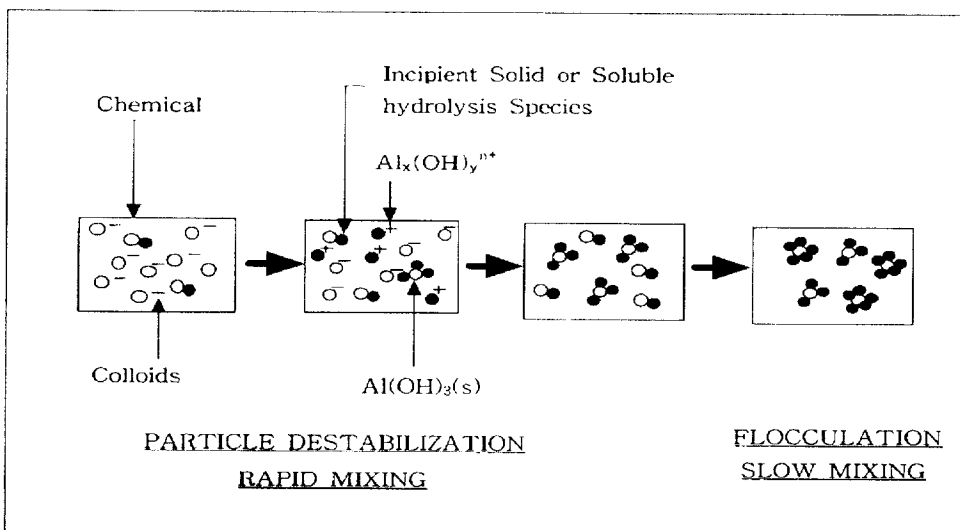


Fig. 2.6 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing.

급속혼화공정(rapid mixing, flash mixing, 또는 initial mixing 이라고도 함)은 플럭 형성단계(flocculation)이전에 응집제를 처리하고자 하는 원수내에 빠르고, 균일하게 분산시켜 줌으로써 입자들을 결합시켜 불안정화하는데 사용되어지는 높은 강도의 혼화 공정이다. 예전에는 수처리에서 급속혼화공정의 유일한 목적은 유입하는 물의 흐름을 통해 응집제를 빠르고 균일하게 분산시키는 것으로 여겨져왔고, 플럭형성공정은 입자들간의 충돌이 일어나는데 필요한 수송을 제공하는 단계로 생각되어져 왔다 (Amirtharajah, 1982). 그러나 많은 연구자들에 의하여 급속혼화공정은 그 이상으로 인식되어오고 있다. Amirtharjah(1982)에 의하면 수처리에서 급속혼화공정은 원수중의 콜로이드와 응집제의 가수분해 생성물과의 접촉을 제공하도록 고안되어진 것이라고 하였다. 그리고, O'Melia(1982)는 급속혼화공정의 주요목적은 입자들의 불안정화를 유도하는 것이라고 하였는데, 이것은 응집제가 적절히 분포되어지고 콜로이드와의 접촉이 적절이 이루어지지 않는다면 불안정화(Destabilization)를 일으킬 수 없고, 불안정화된 콜로이드는 충분한 접촉기회가 주어지지 않는다면 aggregation이 이루어지지 않을 것이기 때문에 응집제의 가수분해반응 단계와 입자들의 수송단계는 서로 매우 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 나타낸다(Benefield et al., 1982). 즉, 급속혼화공정에서 발생하는 응집이 부적절하게 이루어진다면 후속공정에서 바로잡을 수 없게 되고, 부적절한 응집의 결과는 유출수의 수질과 전반적인 공정의 효율을 감소시키므로 급속혼화공정은 수처리 공정에서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다(Moffett, 1968). Vrale and Jorder(1971)은 이러한 급속혼화공정이 적절하게 운전되어지지 않는다면 후속공정에 잠재적인 손상을 줄 수 있다고 경고하고, 비효율적인 급속혼화는 응집제를 소모시키고, 주어진 응집제 주입량에 대해서 입자들의 aggregation rate를 늦게 함으로써 후속공정에 영향을 미쳐 처리수의 수질을 저하시킨다고 하였다. 그러므로 급속혼화공정은 후속공정인 응집-침전-여과공정의 효율에 직접적인 영향을 미치는 매우 중요한 단계라고 할 수 있다. 특히 alum이나 철염과 같은 금속염 응집제를 사용하는 정수처리에 있어서 급속혼화는 더욱 중요시 여겨지는데, 그 이유는 금속염 응집제의 가수분해가 순식간에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되는 반응 또한 매우 빠르게 일어나기 때문이다(AWWA, 1990).

급속혼화공정에 영향을 미치는 인자들을 열거해 보면 다음과 같다.

- 1) coagulant
- 2) mixing
- 3) time
- 4) colloidal or organic matter
- 5) water

이러한 인자들은 여러 가지 방법으로 서로 상호작용하는데, Fig. 2.7에서 급속혼화공정의 결과에 영향을 주는 인자들의 상호작용을 나타내었다.

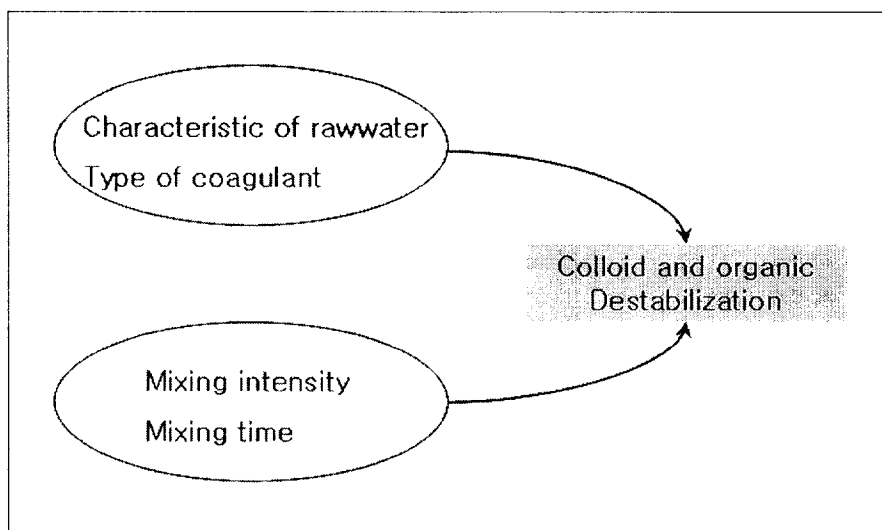


Fig. 2.7 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process.

응집제와 콜로이드간의 상호작용은 온도나 점도와 같은 특성에 의해 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 혼화(mixing)는 응집제가 분산되어지는 방법에 영향을 주므로 응집제와 물과의 상호작용과 응집제와 콜로이드간의 상호작용에 영향을 주고, 시간(time)은 이러한 상호작용의 반응속도에 중요한 문제를 초래할 수 있는 범위에 영향을 준다. 급속혼화공정의 결과를 예측하기 위해서는 그들의 상호작용 뿐만 아니라 이러한 인자들 각각에 대한 연구도 필수적이다.

응집제의 화학적 반응과 응집제와 오염물질간의 상호작용에 대한 연구는 오래전 부터 많이 이루어져 왔다(Joren, 1968; Vrale and Jorden, 1971; Letterman et al, 1990). 이들의 연구는 aggregation kinetic에 있어서 급속혼화조건의 영향에 대한 것으로 응집제 가수분해 종의 수송 양상에만 주요 초점을 맞추었다. 하지만 Amirtharajah and Mills(1982)는 수처리에서 alum이 응집제로 사용되어질 때 급속혼화조건이 clay suspension의 플럭형성과 침전에 어떠한 영향을 미치는가를 보여주는 연구결과를 발표했다. 그들의 연구는 급속혼화조건이 어떤 pH와 Al 주입량의 범위에서는 후속공정에 강한 영향을 미치고, 다른 pH와 Al 주입량의 범위에서는 영향을 미치지 않는지에 대한 이유를 알아내고자 하였으며, 응집 영역에 따라 급속혼화조건의 영향력이 다르게 작용하므로 혼화조건이 응집 메카니즘에 기초를 두고 설계되어야 한다고 지적하였다. 그리고 Clark et al.(1987)은 혼화조건이 응집제의 수송에 영향을 줄 뿐만 아니라 응집제의 가수분해 종 형성에 영향을 줄 지도 모른다고 하였다.

급속혼화과정 동안에 무슨 일이 일어나는가? 만약 우리가 급속혼화과정 동안에 어떤 sub-process가 일어날 것인지를 결정할 수 있다면 각각의 sub-process를 분석할 수 있고, 그때 Fig. 2.8에서와 같이 각 sub-process와 그들의 상호작용을 조합하여 나타낼 수 있다. 금속염 응집제가 수중에 주입되어진 후 혼화에 의해 응집제는 분산되어지고, 이때 금속염 응집제는 가수분해반응을 하여 monomer, polymer 또는 precipitate를 형성한다. 이렇게 형성된 가수분해 종은 원수 중의 콜로이드성 오염물질의 표면에 흡착되고 하고 유기성 오염물질과 complex를 형성하기도 한다. 콜로이드성 또는 유기성 오염물질과 응집제의 가수분해 종과의 상호작용은 불안정화 정도를 결정하고 오염물질의 제거정도를 결정한다. 가장 효율적인 제거를 위해서는 원수에 응집제를 즉시 분산시킴으로써 모든 오염물질이 동일하고 균일한 응집제의 농도와 상호작용하여 오염물질의 모든 부분이 동일한 정도로 불안정화되어야만 한다. 만약 응집제가 수중에 매우 천천히 혼합되어질 때 오염물질의 일부분만이 불안정화되어질 것이다. 실질적인 혼화상태는 이러한 두가지 혼화상태사이에 존재한다. 이것은 실질적으로 모든 오염물질이 같은 정도로 불안정화되어지지 않는다는 것을 의미한다.

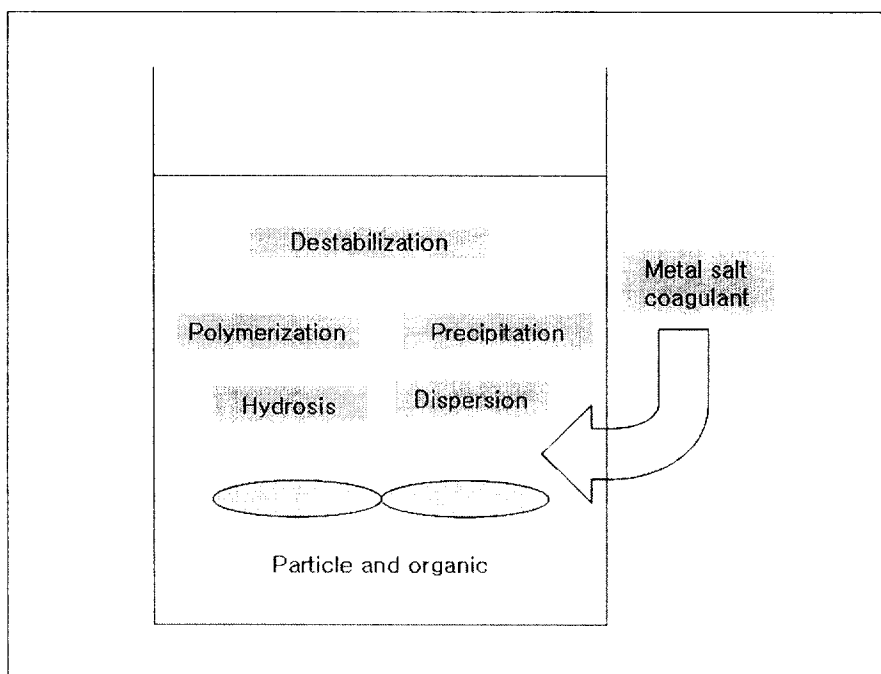


Fig. 2.8 Sub-Processes in the rapid mixing process and their interaction.

2.3 금속혼화와 응집 메카니즘

수처리에서 금속염 응집제에 의한 응집은 sweep 응집과 흡착·전하중화(adsorption and charge neutralization) 메카니즘으로 구분된다. Amirtharajah and Mills(1982)과 Amirtharajah and Trusler(1986)는 이러한 응집 메카니즘에 따라 요구되어지는 금속혼화 조건을 결정하기 위한 시도를 하였다. 그리고 최근에 용존유기물질이 THMs와 같은 소독부산물의 전구물질임이 밝혀지면서 이들을 최대한 제거하기 위한 방식으로 Enhanced coagulation이라 하여 pH를 조절하므로서 용존유기물질을 최대한 제거하기 위한 혼화방식이 도입되고 있다. 하지만 Enhanced coagulation은 엄밀히 따져 Sweep 응집의 한 형태이다.

2.3.1 흡착·전하중화를 위한 금속혼화조건

가수분해 반응을 거치는 금속염을 응집제로 이용하여 전하중화로 콜로이드를 불안정화시키는 흡착·전하중화 메카니즘에 있어서는 금속의 가수분해 반응이 완료되어 금속수산화물로 응결되기 이전에 중간단계에서 생성된 가수분해 종과 콜로이드 입자간의 충돌을 유도하여야만 한다(O'Melia, 1972; Letterman et al., 1983).

단량체 가수분해 종인 monomer는 microsecond 이내에 형성되고, medium polymer는 1초 이내에 형성된다(O'Melia, 1972). Aluminum hydroxide precipitate, $Al(OH)_3$ 의 형성은 더 느리고 1~7초 사이에 일어난다(Letterman et al., 1983). 그러므로 전하중화가 효과적으로 일어나기 위해서는 원수내에 응집제를 빠르게 분산시키는 것(0.1sec 이하)이 0.01~1초에서 발달하는 가수분해종이 콜로이드를 불안정화시키도록 하는데 필수적이다. 반면에 Randtke(1988)는 pH가 5~6일 경우 혼화 메카니즘이 흡착·전하중화가 된다고 보고한 바 있다. 또한 이 등(1998)의 연구에 의하면 수화과정에서 과량의 수소이온이 해리되면서 이들이 일시적으로 pH 4이하까지 저하시키는 것으로 보고하였다. 이때 알칼리도나 pH가 높을 경우에는 pH 저하현상이 매우 짧게 나타나며 용존유기물질 제거율이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 응집제 확산시간이 pH 6.5이상에서는 수처리효율에 매우 큰 영향을 미쳤으나, 그 이하에서는 응집제 확산시간에 따른 차이점이 거의 없는 것으로 보고하였다. 위의 점을 감안할 때 흡착-전

하중화 메카니즘은 응집제 확산시간과 가수분해 반응 시간이 결정하며, 응집제 확산 시간은 조의 크기와 교반강도에 의해 조절이 가능할 것으로 판단된다. 가수분해 반응 시간은 응집제 주입량, pH, 알칼리도 등이 복합적으로 작용하는 것으로 판단할 수 있다.

2.3.2 Sweep 응집을 위한 급속혼화조건

Sweep 응집은 앞에서 이미 설명되었듯이 응집제요구량 이상의 과량의 응집제를 주입하여 Enmeshment에 의해 콜로이드 물질을 제거하는 방식으로, 정수처리에서 가장 많이 사용되고 있는 혼화방식이다. 이렇게 많이 사용되는 이유는 수처리효율은 타 방식에 비해 상대적으로 낮은편이지만 가장 안정적인 수처리효율을 나타내기 때문이다. 왜냐하면 앞의 응집이론에서 나타난 바와 같이 sweep방식은 pH 및 최적응집제 주입량의 주입폭이 매우 넓다. 따라서 원수특성이 일부 변해도 응집특성이 크게 변하지 않으므로 정수의 수질을 어느정도 안정적으로 보장받을 수 있게 된다. Sweep응집이 안정적인 수처리 효율을 나타내는 또 다른 이유는 다음과 같다. 응집제가 주입되어 sweep응집이 일어나는 동안 생성된 침전물(철 또는 알루미늄 수산화물)과 원수중의 콜로이드 입자들 사이에는 물리적인 상호작용이 일어난다. Sweep응집 조건하에서의 일반적인 수처리공정에서는 물이 금속 자체의 용해도 보다 1000~10000배 정도 과포화되어 있어서 precipitate가 1~7초 만에 매우 빠르게 침전물을 형성한다 (Letterman et al., 1983). 따라서 이러한 조건하에서는 콜로이드와 응집제 간의 물질 이동작용은 후속되는 플럭형성단계에 비해 덜 중요하다. 즉, Sweep 응집 조건하에서는 짧은 분산시간과 높은 강도의 급속혼화조건이 전하중화 메카니즘에서 만큼은 중요하지 않고, 불안정화단계동안의 응집제 양상과 플럭형성단계동안의 이동 양상만이 중요하다. 이러한 결과는 Amirtharjah and Mills(1982)의 연구 결과에서도 잘 나타나는데, 이들의 실험에 의하면 평균속도경사를 $G_{avg}=300\text{sec}^{-1}$ 에서 $G_{avg}=1600\text{sec}^{-1}$ 까지 변화시켜 급속혼화를 하였을 때 jar-test결과 30분 침전 후의 침전된 탁도는 동일하였다.

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 교반장치는 응집실험에서 일반적으로 많이 사용하고 있는 Jar test장치로서 6개의 교반장치를 갖추고 있다. 교반시간에 따른 영향과 교반강도에 대한 영향을 세부적으로 살펴보아야 하기 때문에 6개의 장치 중 1개의 장치만을 사용하였으며 일정한 간격을 두고 다른 조건의 실험을 수행하였다. 사용된 교반장치 paddle(two-blade)의 크기는 $2.54^W \times 7.6^L$ cm이며 교반속도를 조절할 수 있는 장치(Phipps & Bird사)이다. 교반에 사용된 반응조 부피는 2L용량의 사각형태 취하고 있다. 또한 교반강도의 정확한 적용을 위하여 반응조 부피, 형태에 따라 교반시 사용되는 동력등을 감안하여 제조사에서 제시한 교반강도 값을 사용하였다. 사각형 형태의 jar의 장점은 교반하는 동안 물의 회전에 의한 vortex를 감소시키며 재질이 두껍고 아크릴로 제작되었기 때문에 열의 전달이 낮아 실험동안 온도의 변화가 작다. 이러한 Jar의 형태를 Fig. 3.1에 나타내었다.

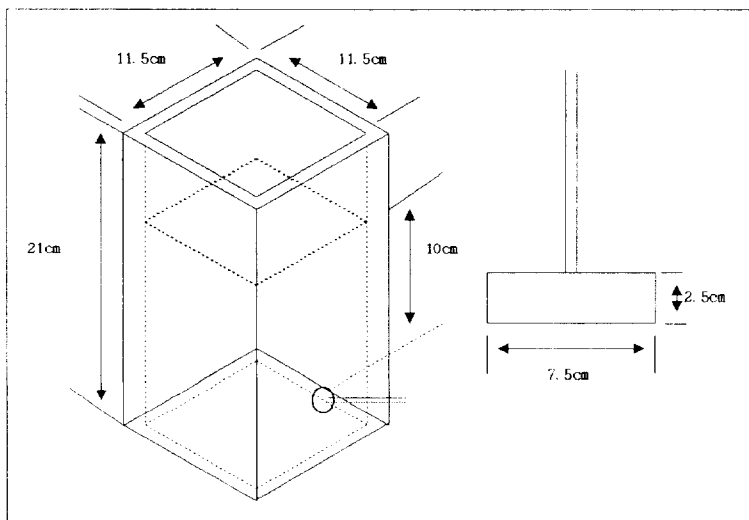


Fig. 3.1 Schematic diagram of Jar and paddle

3.2 응집 실험

급속교반중에 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 Alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)사용하여 가수분해 종의 특성을 조사하였다. Table 3.1는 본 실험에 사용된 응집제의 Al(III)종의 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노모성 Al(III)이 90%이상 차지하고 있다. 응집 실험에 사용된 jar-tester는 2L용량의 사각형 jar로 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입농도는 0.25M stock solution을 제조하여, 실험중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10 g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. 급속혼화의 교반강도는 $G=150\text{sec}^{-1}$, $G=550\text{sec}^{-1}$ 에서 교반시간을 변화시켰으며 3가지 교반강도에서 GT값은 약 5000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시켰다.

Table 3.1. Chemical characteristics of Alum and PACl.

	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

3.3 Al(III) 가수분해 종의 특성실험 (Ferron method)

Al(III) 가수분해종을 분석하는 방법에는 8-quinolinol chloroform 추출방법, ferron (8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법, Al NMR과 FI-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 ferron 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 ferron 분석법에 의하여 분류된 Al(III) 가수분해종은 Al NMR와 FI-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다 (Jardine and Zelazny, 1986; Parker and Bertsch, 1992).

본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착화합제와의 반응에 기초로 한 ferron 분석법을 통하여 특성실험을 실시하였다. Ferron과 Al(III) 가수분해종과의 상호반응은 (3.1) 모노머성 Al(III) 가수분해종은 ferron과 빠르게 반응하여 (30sec 이내) 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (3.2) 폴리머성 Al(III)은 ferron과 일정시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3.3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 ferron과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. Al(III) 가수분해종 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. Ferron 분석법에 의한 최대 적정 범위는 3 mg/L(as Al)로 그이하의 범위의 농도에서 실험을 실시하였다. 특성실험에 사용된 발색시약 제조는 다음과 같다. Ferron 혼합시약 [(ferron = 2.85×10^{-3} mol + 1-10, o-phenanthroline = 2.52×10^{-4} mol)/L] 500 mL를 초산나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약 [(NH₂OH · HCl 100g + 농염산 40 mL)/L] 200 mL가 혼합된 시약에 가하여 1L로 만들었다. 제조된 ferron의 농도는 1.45×10^{-4} mol/L이며 발색시약은 제조후 5 -7 일 동안 숙성하여 사용하였으며 발색시약의 보존기간은 20 ~ 30 일 정도 사용 가능하다. 제조된 ferron을 이용한 Al(III) 가수분해종의 구분을 위한 실험절차는 다음과 같다. 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 mL를 희석수(순수)에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준다. 1cm 석영 셀을 사용하여 370 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 총알루미늄량의 측정에는 ICP를 사용하였고, 모노머성 Al(III)종을 측정한 시간이 30초를 지났으면 통계적인 처리(외삽법)로 모노머 성분을 예측하여 정량하였으며 총반응시간은 Al-ferron 착화합물 생성

이 완료되어 흡광도 변화가 없는 시간으로 정하였다.

이때 Al과 ferron 사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다 (Smith, 1971).

$$Al_t = Al_a + Al_b^0 (1 - e^{-kt}) \quad (3.1)$$

여기서, Al_a : 모노머성 Al

Al_b^0 : 0 시간에 용액내에 존재하는 Al_b (polymer 중 Al)

Al_t : t 시간에 ferron과 반응한 Al

k : Al_b 중의 1차 반응속도 상수

페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응시간에 따른 반응속도상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Al_{a,t} = Al_{a,0} (1 - e^{-k_a t}) \quad (3.2)$$

$$Al_{b,t} = Al_{b,0} (1 - e^{-k_b t}) \quad (3.3)$$

여기서, $Al_{a,t}$: 시간 t에서의 단분자 Al 농도

$Al_{a,0}$: 단분자 Al의 농도

$Al_{b,t}$: 시간 t에서의 다분자 Al 농도

$Al_{b,0}$: 다분자 Al의 농도

k_a : 단분자 알루미늄의 1차 반응속도 상수

k_b : 다분자 알루미늄의 1차 반응속도 상수

IV.결과 및 고찰

4.1 알루미늄 가수분해 중 분포특성

Fig. 4.1은 단분자 알루미늄(monomeric Al) 가수분해종의 페론과의 반응시간을 알아보기 위하여 단분자 알루미늄만이 존재하는 표준용액을 제조하여 알루미늄 농도에 따라 페론과의 시간에 따른 반응을 살펴보았다. 일반적으로 페론을 이용한 알루미늄 가수분해 중 분포의 측정은 다양한 알루미늄 가수분해 종의 존재에 의하여 정확한 측정이 상대적으로 어렵다. 따라서 많은 연구자들은 페론과 알루미늄 가수분해종과의 상호반응은 단분자 알루미늄 가수분해종은 페론과 빠르게 반응하여 (30sec-3min이내) 흡광도가 즉시 일정하게 되며 다분자 알루미늄 가수분해종은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하여 연구를 진행하였다 (Jardine and Zelazny, 1986; Parker and Bertsch, 1992). 이에 따라 좀 더 정확한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 파악하기 위하여 단분자 알루미늄이 존재하는 시수를 제조하여 정확한 반응이 끝나는 시점을 측정하여 보기로 하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 알루미늄 농도에 상관없이 적용된 농도범위에서 유사한 경향을 보이고 있다. 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응이 시작된 반응초기에는 급격한 반응을 보이며 반응이 빠르게 진행되고 있으나 반응시간이 1분이 경과한 후 부터 미세한 증가율을 보이고 있으며 반응시간이 3분이 경과한부터 거의 평형에 도달함을 알 수 있었다. 일반적으로 단분자 알루미늄 가수분해 종의 경우 30초에서 3분이내에 거의 반응이 끝나는 것으로 보고되었으나 본 연구에서는 3분 이상의 반응이 진행되어야 단분자 알루미늄 가수분해종이 페론과의 반응이 끝나 일정하게 됨을 알 수 있었다. 따라서 알루미늄 가수분해 중 분포에 대하여 정량분석시 단분자 알루미늄은 페론과의 반응시간을 3분을 기준으로 하였으며 다분자 알루미늄의 경우 2시간을 기준으로 특성을 실시하였다.

Fig. 4.2은 정량적인 알루미늄 가수분해 중 분포를 파악하기 위하여 알루미늄 농도와 페론과의 반응에 따른 검량선 작성결과를 나타내었다. 다양한 알루미늄 가수분해 종의 존재할 경우 정확한 정량분석이 어려움에 따라 알루미늄 표준용액은 단분자 알루미늄 종만이 존재하는 표준용액을 사용하여 분석을 실시하였다. 또한 흡광도를 이용한 페론반응에 의한 적정범위는 최대 $90\mu\text{g}/25\text{mL}(\text{as Al})$ 로 알려져 있으나 본 연구에서 검량선 작성결과 $100\mu\text{g}/25\text{mL}(\text{as Al})$ 까지 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있었다. 알루미늄 가수분해 종의 정량분석을 위한 검량선 작성결과, 그림에 나타난 바와 같이 저농도에서 고농도까지 높은 상관성을 보이고 있으며 상관계수는 0.998이상으로 나타나 정량분석이 가능하였다.

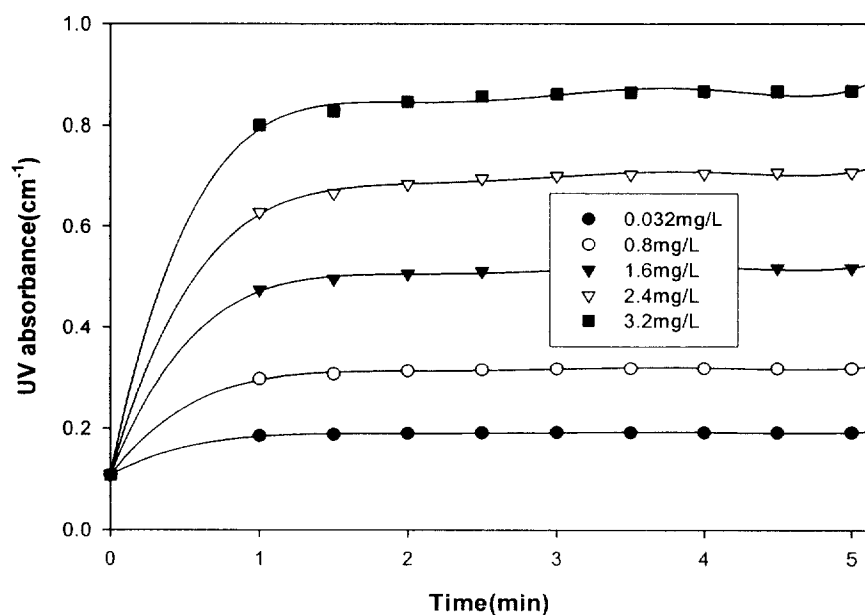


Fig. 4.1 Ferron reactions with each monomeric Al concentration.

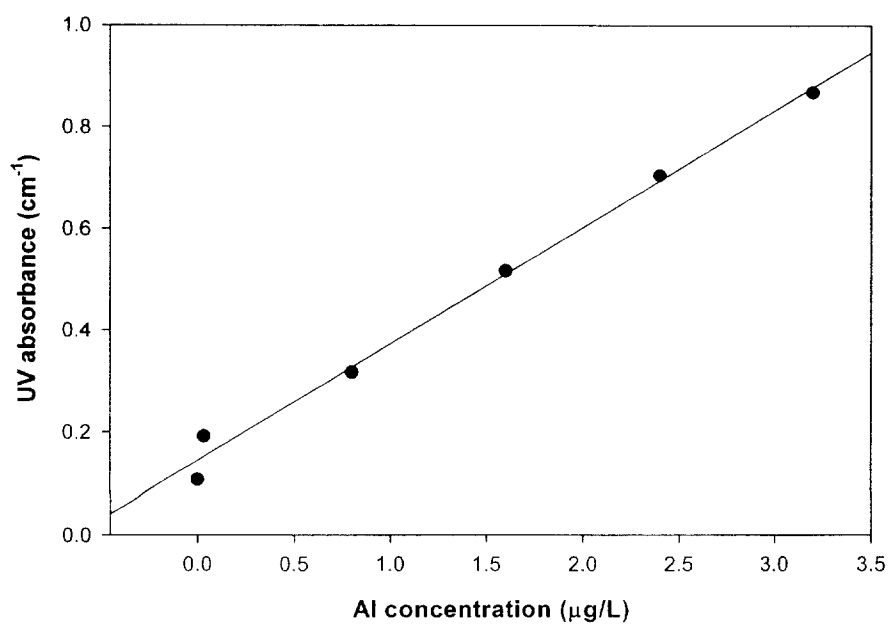


Fig. 4.2 Correlation of absorbance and standard Al solutions.

4.2 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포

급속교반 조건에 따른 알루미늄 가수분해종 변화를 살펴보기 위하여 교반강도와 교반시간에 따른 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응시간에 대한 영향을 살펴보았다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$, $G=550/\text{sec}$ 에서 실시하였으며 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서는 33초, 90초, 140초에서 운전하였고, $G=550/\text{sec}$ 에서는 9초, 27초, 54초에서 실시하여 GT값은 약 5000, 15,000, 30,000으로 동일하게 고정하여 교반시간을 변화시켰다. 알루미늄의 가수분해 반응시 유기물과 탁도에 대한 영향을 없애기 위해서 순수를 사용하였으며 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는 NaHCO_3 를 사용하여 이온강도를 0.1N로 조정하였으며 알카리도는 50mg/L로 고정하였으며 초기 pH 7.2에서 실험을 실시하였다. 응집제 주입량은 0.1mM(as Al)과 0.15mM(as Al)변화시켜 응집제 주입농도에 대한 영향도 살펴보았다.

Fig. 4.3은 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. 응집제 첨가후 알루미늄 가수분해 종분포를 파악하기 위하여 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해 종과 페론과의 반응을 2시간까지 지속하여 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응초기에 흡광도의 빠른 증가를 보이고 있다. 이는 앞서 Fig. 4.1에서 단분자 알루미늄 반응을 살펴본 바와 같이 단분자 알루미늄가수분해종과 페론과의 반응이 일어나 반응이 급격히 진행됨을 알 수 있으며 반응시간이 3분이 지난후에는 다양한 형태의 다분자 알루미늄이 페론과 반응함을 알 수 있다. 1시간 이하의 반응시간에서는 1시간 이상의 시간에 비하여 반응이 빠르게 일어나는데 이는 다분자 알루미늄 중 크기가 작은 다분자 알루미늄 반응에 의하여 반응이 급격히 일어나며 반응시간이 지속될수록 흡광도는 느리게 증가한다. 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응이 1시간 이상 지속될 수록 반응이 더욱 더 천천히 일어나는데 이는 크기가 큰 다분자 알루미늄과의 반응에 의한 것이다. 교반시간에 따른 영향을 살펴보면 그림에서 나타난 바와 같이 순수에서 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응을 보이고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면 0.1mM 응집제를 첨가시 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해종은 교반시간에 영향은 거의 받지 않는 것으로 판단된다. Fig. 4.4는 $G=550/\text{sec}$ 에서 교반 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 교반강도를

G=550/sec으로 운전한 경우 반응속도의 차이는 나타나고 있으나 전체적인 종합량의 변화는 나타나지 않고 있다. 이는 G=550/sec의 교반강도가 G=150/sec의 경우에 비하여 상대적으로 크기 때문에 응집제 첨가와 동시에 빠른 응집제의 혼합을 유발하여 교반시간에 따른 반응율의 변화를 보이는 것으로 판단된다. 알루미늄 가수분해 반응은 10초안에 빠른 시간에 끝나기 때문에 교반강도의 영향이 크게 작용한다. 따라서 G=150/sec에 비하여 G=550/sec에서 교반시간에 따른 영향이 나타나고 있다.

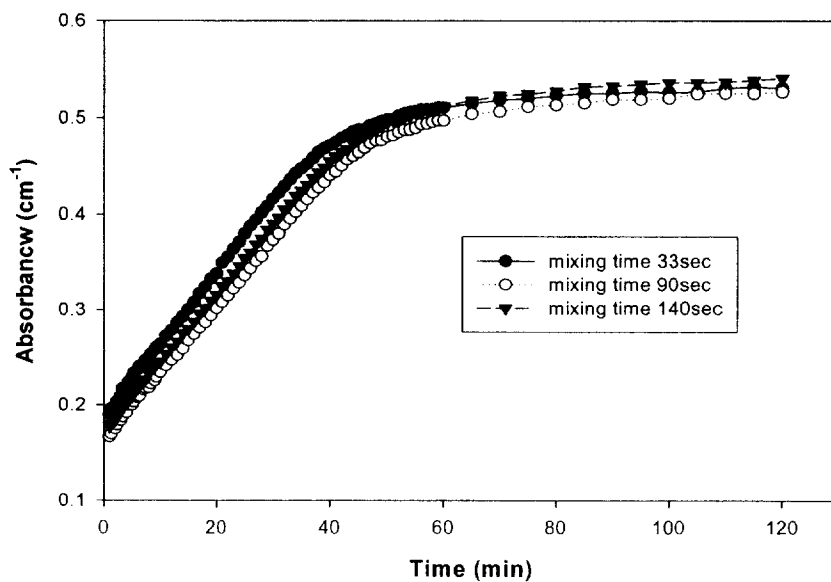


Fig. 4.3 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=150/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.1mM as Al , purewater)

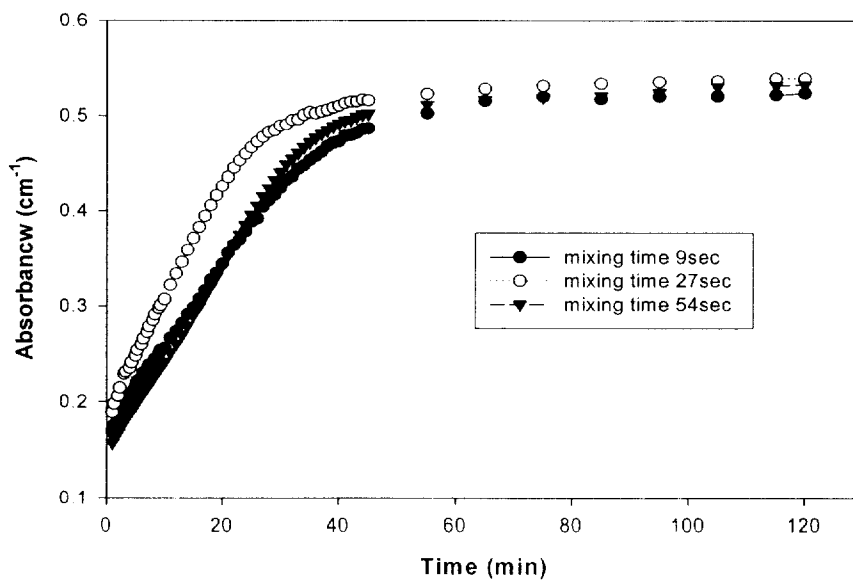


Fig. 4.4 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=550/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.1mM as Al , purewater)

Fig. 4.5와 4.6은 Fig. 4.3과 4.4에서와 같이 동일한 실험조건에서 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해 종 분포변화를 살펴보았다. 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해 종 변화에 대한 실험결과 순수과 다소 다른 경향을 보이고 있다. 순수에서 $G=150/\text{sec}$ 의 경우 교반시간에 따른 반응율의 차이는 나타나지 않고 있으나 원수의 경우 교반시간에 따른 반응율의 차이가 발생함을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 순수과 달리 입자상물질과 유기물질의 존재함에 따라 응집제 주입시 수중에서 형성되는 알루미늄 가수분해 종이 그자체로 존재하는 것이 아니라 입자상 물질 및 유기물질과 우선적으로 반응하기 때문에 형성되는 알루미늄 가수분해 종에 대한 반응율이 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 $G=550/\text{sec}$ 의 경우 순수에서 반응율의 차이를 보인 반면 원수에서 반응율의 차이가 나타나지 않고 있다. 이는 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해 종이 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 반응율의 차이를 보이는 것으로 판단된다. 따라서 교반강도와 유기물질 및 입자상물질의 존재 유무에 따라 가수분해 종의 분포가 다르게 나타나며 적절한 교반시간이 선택되어야 할 것이다.

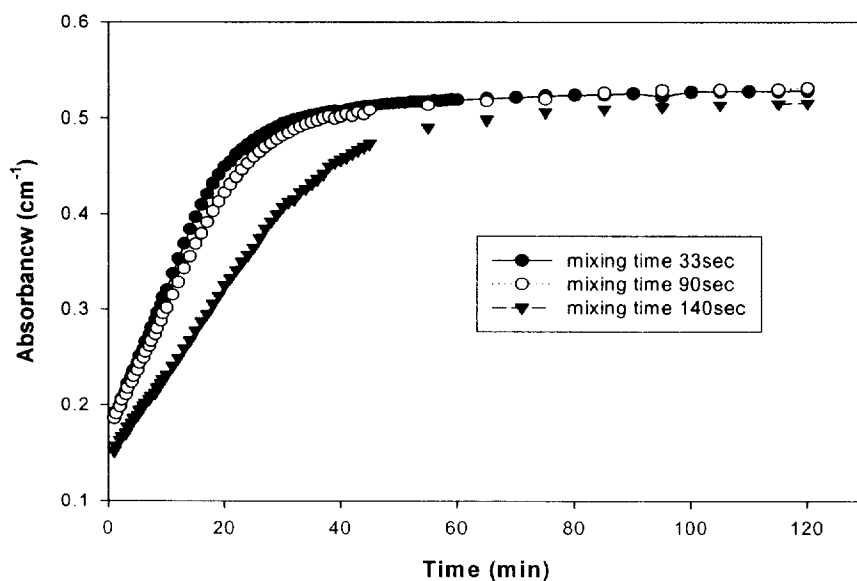


Fig. 4.5 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=150/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.1mM as Al, rawwater)

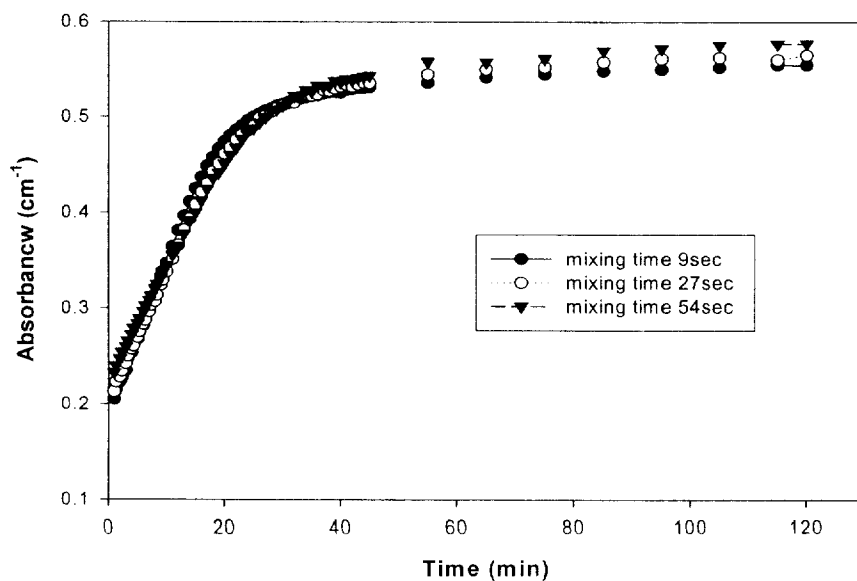


Fig. 4.6 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=550/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.1mM as Al, rawwater)

Fig. 4.7과 Fig. 4.8은 앞선 실험과 동일한 실험조건에서 응집제 주입량을 0.15mM(as Al)을 첨가하여 $G=550/\text{sec}$ 에서 교반시간에 대한 영향을 살펴보았다. Fig. 4.7은 입자상 물질과 유기물이 존재하지 않는 순수에서 실험을 실시하였으며 Fig. 4.8은 입자상 물질과 유기물이 존재하는 상수원수를 이용하여 실험을 실시하였다. Fig. 4.7의 순수를 사용한 경우 그림에 나타난 바와 같이 응집제 주입량을 0.15mM(as Al)로 증가하였을 때 응집제 주입량을 0.1mM로 첨가한 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 마찬가지로 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있다. 그러나 정량적인 알루미늄 종 분포의 변화는 나타나고 있으며 페론과의 반응율의 차이도 보이고 있다. 정량적인 알루미늄 종 분포의 변화와 알루미늄 반응율에 대해서는 4.3와 4.4절에서 자세히 나타내었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해 종이 다른 물질과 반응하지 않으며 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 빠른 혼화강도에 의한 교반시간의 영향이 나타나기 때문에 응집제 주입농도가 증가 할 경우 수중에서 형성되는 가수분해 종 분포는 상대적으로 차이가 발생함을 알 수 있다. Fig. 4.8의 입자상물질과 유기물이 존재하는 상수원수를 사용한 경우 Fig. 4.7과 마찬가지로 전반적인 경향은 원수에서 0.1mM의 응집제를 첨가한 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 순수의 경우에 비하여 교반시간의 영향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 수중에서 형성되는 가수분해종의 반응율의 차이가 나타나는 것으로 판단된다.

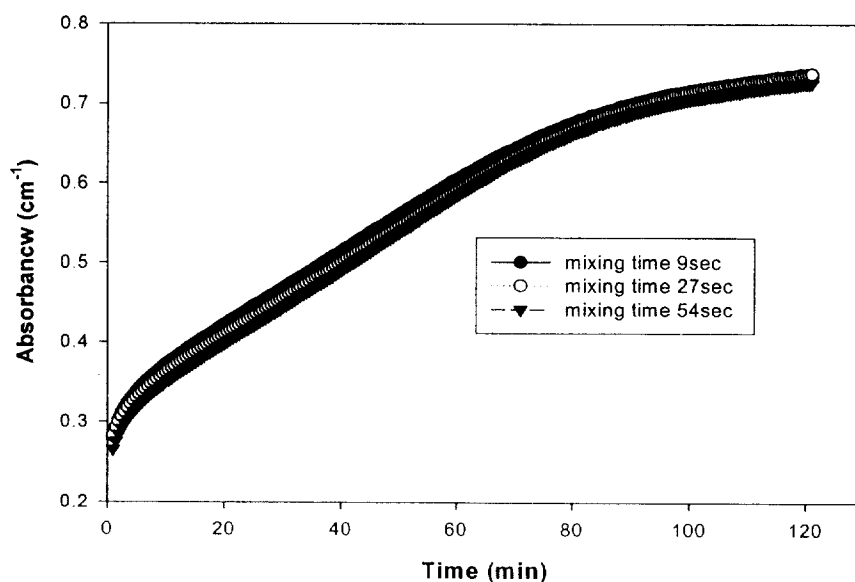


Fig. 4.7 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=550/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.15mM as Al, pure water)

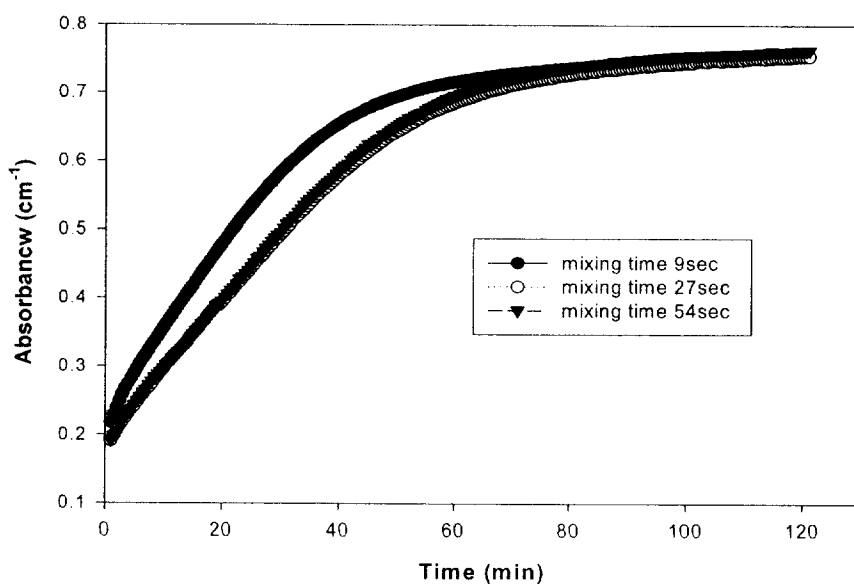


Fig. 4.8 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions($G=550/\text{sec}$, Coagulant dose= 0.15mM as Al, rawwater)

4.3 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포

Fig. 4.9와 Fig. 4.10은 급속교반조건에서 응집제 주입량에 대한 영향을 살펴보기 위하여 순수에서 응집제 주입량에 따른 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 용존성 유기물의 함량이 감소함을 알 수 있다. 응집제 주입량이 0.15mM 이상으로 증가할수록 용존성 알루미늄 함량은 감소하며 침전물형태의 알루미늄 함량이 증가함을 알 수 있다. 또한 페론과의 반응율을 살펴보면 초기 반응에서는 응집제 농도가 증가할 수록 반응율이 빠르게 일어나나 일정한 시간이 경과한 후에 반응율을 살펴보면 응집제 증가율이 증가할 수록 반응율이 느리게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 반응율을 살펴보면 용존성 알루미늄 가수분해 종의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도가 빠르게 나타나고 있으나 응집제 주입량이 0.15mM 주입시 반응속도 상수가 감소함을 알 수 있다. 이는 응집제 주입량이 과량으로 주입될 경우 응집 pH 특성상 용해도 곡선에서 알 수 있듯이 용존성 알루미늄보다 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 더 많이 생성되기 때문이다.

입자상물질과 유기물이 존재하는 상수원수의 경우 응집제 주입농도에 따른 교반강도에 따른 교반시간을 영향을 살펴보기 위하여 각 교반시간에 따른 영향을 Fig. 4.9~4.12에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 교반시간에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 알루미늄이 수중에서 가수분해 진행시간은 굉장히 빠르게 일어나며 가수분해 최종산물인 수산화알루미늄으로 변하기까지 1~7초로 굉장히 짧은 시간에 진행되기 때문에 교반시간에 대한 영향은 상대적으로 작게 나타나고 있다. 또한 앞서 순수에서의 결과와 상이한 결과를 보이고 있음을 알 수 있다. 먼저 응집제 주입량이 증가 할수록 용존성 알루미늄가수분해종의 분포는 계속하여 증가함을 알 수 있다. 앞서 순수에서의 동일한 실험조건에서는 0.15mM에서는 용존성 알루미늄가수분해종의 분포는 감소하였으나 입자상물질과 유기물이 존재하는 경우 용존성 알루미늄 가수분해종의 분포는 증가하였다. 이는 순수의 경우 응집제 주입시 다른 물질과 반응할 수 있는 조건이 아니라 순수 가수분해종의 변화만을 진행하였으나 입자상물질과 유기물질이 존재하는 경우 응집제 주입시 생성되는 알루미늄 가수

분해종이 입자상물질 및 유기물과 반응하여 침전물형태의 알루미늄으로 진행되는 분포가 상대적으로 적게 나타나고 있음을 알 수 있다. 응집제 주입량에 대한 용존성 알루미늄 가수분해종에 대한 반응속도 상수를 살펴보면 응집제 주입량에 따라 거의 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 특히 동일한 0.15mM의 응집제 주입량의 경우 상수원수의 경우 순수에서의 용존성 알루미늄 가수분해 종에 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. 이에 따라 각 교반강도와 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포에 대하여 Table 4.1에 나타내었다.

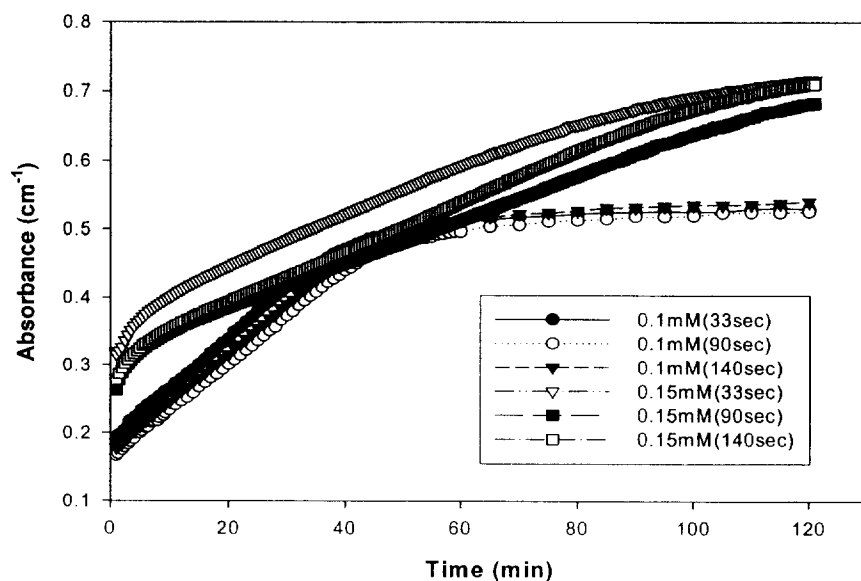


Fig. 4.9 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=150/\text{sec}$, purewater).

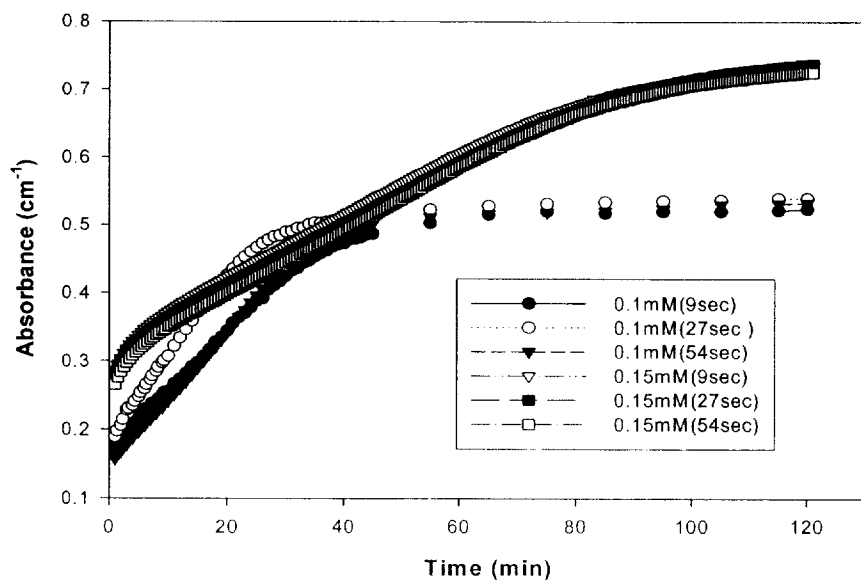


Fig. 4.10 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=550/\text{sec}$, purewater).

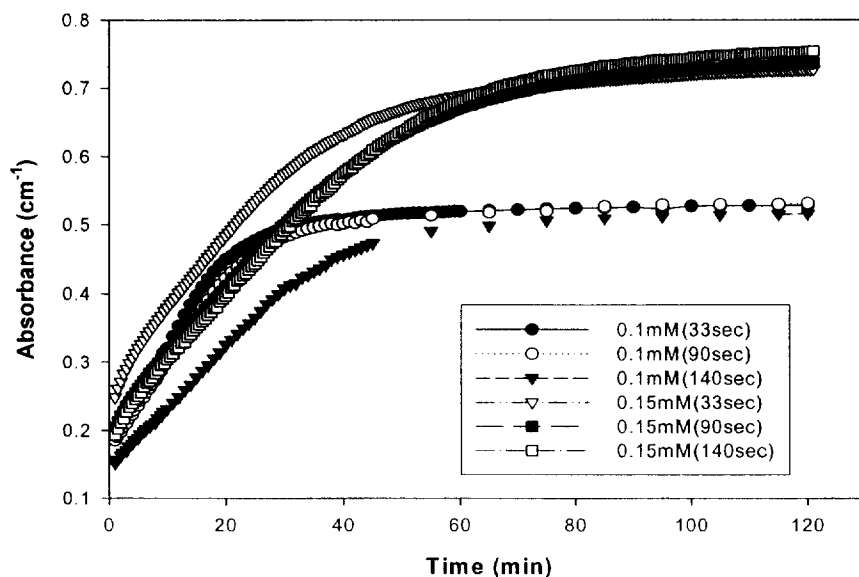


Fig. 4.11 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=150/\text{sec}$, rawwater).

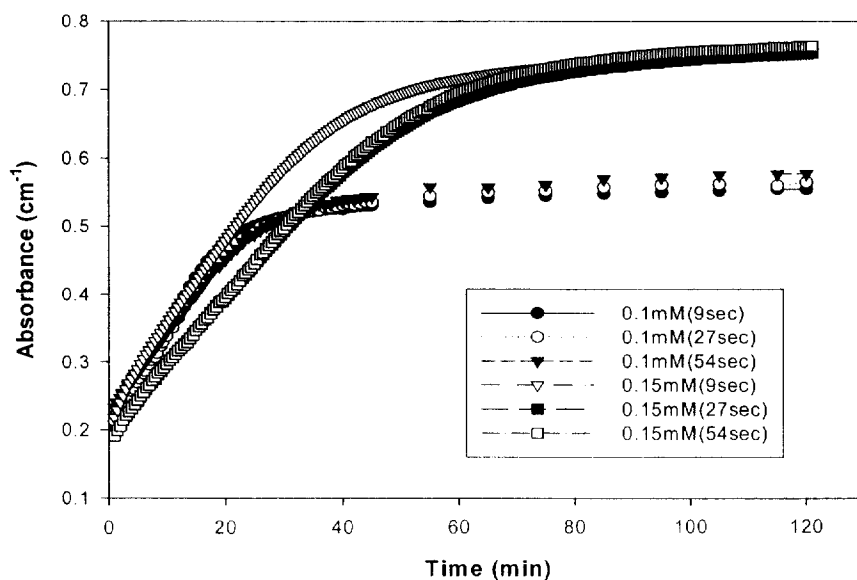


Fig. 4.12 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=550/\text{sec}$, rawwater).

Table 4.1 Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing

G=150sec ⁻¹ (Purewater)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	33s	90s	140s		9s	27s	54s
Ala	17.36	12.57	14.34	Ala	29.00	23.45	24.34
Alb	62.25	66.36	67.27	Alb	48.08	49.39	51.99
Alc	20.39	21.08	18.39	Alc	22.92	27.16	23.68
total	100	100	100	total	100	100	100
G=550sec ⁻¹ (Purewater)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	9s	27s	54s		33s	90s	140s
Ala	14.42	21.23	11.37	Ala	25.56	24.88	23.02
Alb	63.94	60.10	68.68	Alb	53.89	54.86	55.23
Alc	21.64	18.67	19.95	Alc	20.55	20.26	21.75
total	100	100	100	total	100	100	100
G=150sec ⁻¹ (Raw water)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	9s	27s	54s		33s	90s	140s
Ala	18.33	17.76	9.92	Ala	22.01	15.08	13.90
Alb	60.92	62.03	66.97	Alb	56.40	64.64	68.01
Alc	20.75	20.22	23.11	Alc	21.58	20.28	18.09
total	100	100	100	total	100	100	100
G=550sec ⁻¹ (Raw water)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	9s	27s	54s		33s	90s	140s
Ala	22.34	23.80	27.17	Ala	18.15	12.96	13.16
Alb	61.90	62.44	61.47	Alb	63.82	68.93	69.99
Alc	15.75	13.76	11.36	Alc	18.03	18.11	16.85
total	100	100	100	total	100	100	100

4.4 알루미늄 가수분해 중 동역학

Fig. 4.13은 순수에서의 응집제 첨가에 따른 알루미늄 가수분해 종의 반응속도에 대하여 나타내었다. 각 실험조건에 대한 반응속도상수는 Table 4.2과 Table 4.3에 자세하게 측정하여 나타내었다. 이때 알루미늄과 페론사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다 (Smith, 1971).

$$Al_t = Al_a + Al_b^0 (1 - e^{-kt}) \quad (4.1)$$

여기서, Al_a : 모노머성 Al

Al_b^0 : 0 시간에 용액내에 존재하는 Al_b (polymer 중 Al)

Al_t : t 시간에 ferron과 반응한 Al

k : Al_b 종의 1차 반응속도 상수

알루미늄 가수분해 종의 반응속도상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Al_{a,t} = Al_{a,0} (1 - e^{-k_a t}) \quad (4.2)$$

$$Al_{b,t} = Al_{b,0} (1 - e^{-k_b t}) \quad (4.3)$$

여기서, $Al_{a,t}$: 시간 t에서의 단분자 Al 농도

$Al_{a,0}$: 단분자 Al의 농도

$Al_{b,t}$: 시간 t에서의 다분자 Al 농도

$Al_{b,0}$: 다분자 Al의 농도

k_a : 단분자 알루미늄의 1차 반응속도 상수

k_b : 다분자 알루미늄의 1차 반응속도 상수

Fig. 4.13과 4.14에서 알 수 있듯이 단분자와 다분자 알루미늄 가수분해 종의 반응은 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 응집제 주입량과 교반시간에 따라 반응속도 상수값이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 단분자 알루미늄 가수분해종에 대한 반응속도는 응집제 주입량에 대한 영향이 거의 없는 것으로 나타나고 있으나 다분자 알루미늄 가수분해 종의 경우 응집제 주입량에 대한 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 교반조건과 응집조건에 따른 알루미늄 가수분해종 형성에 대한 변화를 세부적으로 살펴보기 위하여 Table 4.2와 4.3에 각 실험조건에 대한 반응속도 값을 자세하게 나타내었다.

Table 4.2는 순수와 상수원수를 사용하여 교반강도 $G=150$ 에서 교반시간에 따라 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응에 근거한 반응속도상수를 구하여 나타내었다. 응집제 주입량은 0.1mM과 0.15mM에서 각각 실시하였다. Table 4.2에 나타난 바와 같이 순수의 경우 교반시간에 따른 K_a 값은 교반시간이 증가할 수록 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 증가할 수록 K_b 값은 감소함을 알 수 있다. 이는 순수의 경우 응집제 주입할 경우 수중에 입자상물질 및 유기물이 존재하지 않으므로 응집제 첨가에 따른 순수 가수분해 종만이 형성되어진다. 따라서 적정 응집제가 첨가된 경우 크기가 작은 다분자 알루미늄 가수분해 종이 많이 형성되는 반면 과량의 응집제를 첨가한 경우 크기가 큰 다분자 알루미늄 가수분해종 및 침전물 형태의 알루미늄 가수분해 종이 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_a 값은 감소함을 보이고 있다. 또한 순수에 비하여 상대적으로 높은 K_a 와 K_b 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 입자상 물질 및 유기물의 존재에 의하여 형성되는 가수분해 종과 반응을 통한 착화합물이 형성되기 때문에 순수의 경우에 비하여 상대적으로 크기가 큰 다분자 알루미늄 가수분해 종을 형성하기 어렵기 때문이라 판단된다.

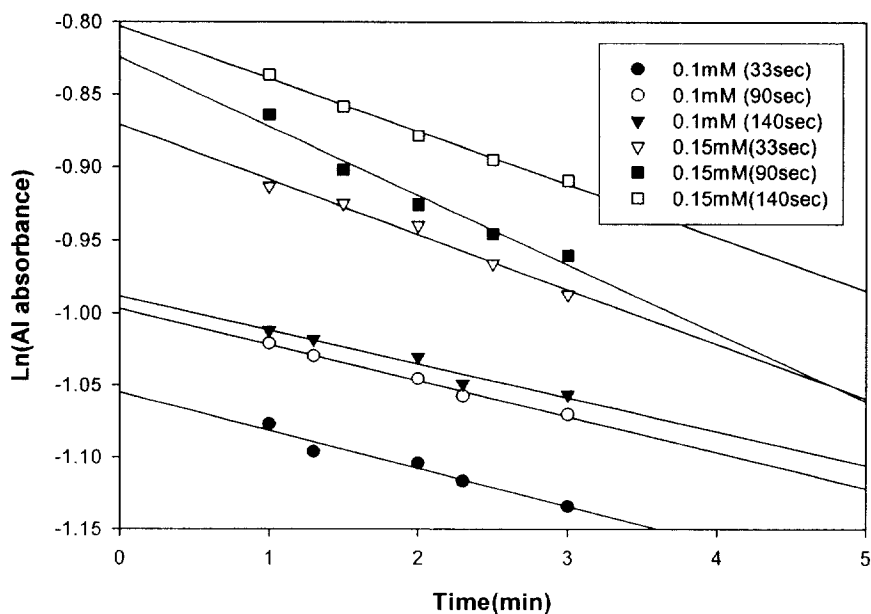


Fig. 4.13 Pseudo first-order plots of monomeric Al for the mixing condition and coagulant dose.

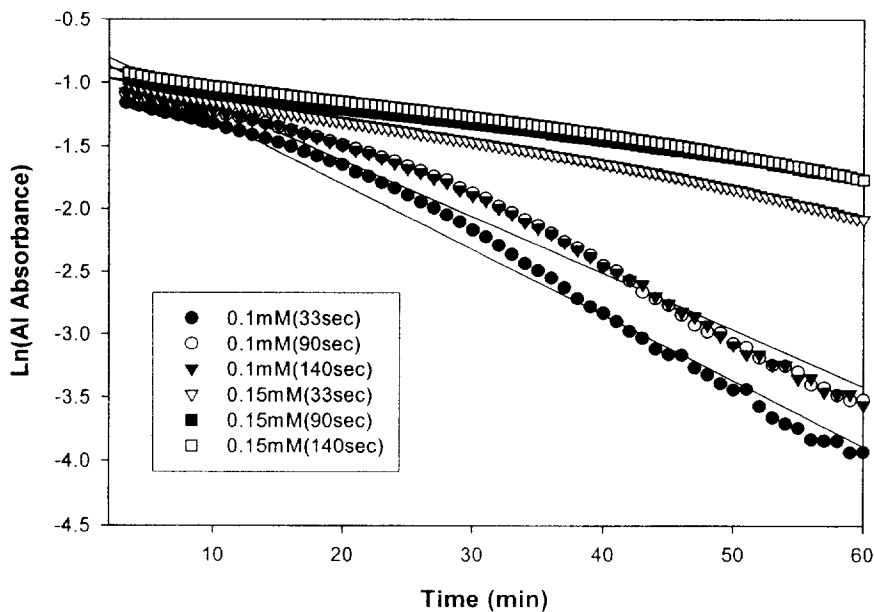


Fig. 4.14 Pseudo first-order plots of polymeric Al for the mixing condition and coagulant dose.

Table. 4.2 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=150/sec

	Pure water				Raw water			
	Ka		Kb		Ka		Kb	
	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM
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. 4.3 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=550/sec

	Pure water				Raw water			
	Ka		Kb		Ka		Kb	
	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM	0.1mM	0.15mM
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

4.5 응집 pH에 따른 알루미늄 가수분해종의 변화

Fig.4.15~4.18은 응집 pH에 따른 알루미늄가수분해종의 영향을 살펴보기 위하여 교반조건(교반강도, 교반시간)과 응집제 주입량에 따른 페론과 알루미늄 가수분해종과의 시간에 따른 반응을 나타내었다. 응집 pH 영향을 고려하여 응집 메카니즘에 따라서 A/D 응집메카니즘을 유도하기 위한 응집 pH는 5.5와 sweep floc 응집메카니즘을 유도하기 위한 pH는 7.0으로 고정하였다.

Fig. 4.15는 A/D 응집메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서 응집제 주입량 0.1mM(as Al)로 고정하였으며 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 종 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 동일한 교반강도에서 교반시간이 증가할 수록 용존성 알루미늄 가수분해 종이 증가함을 알 수 있었다. 세부적으로 살펴보면 교반시간이 90초까지는 거의 유사한 경향을 보이지만 140초로 증가되었을 경우 반응율의 차이를 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 4.16은 Fig.4.15와 동일한 실험조건에서 응집 pH만을 sweep floc 응집메카니즘을 유도하는 pH 7.0에서 알루미늄 가수분해 종과 페론과의 반응시간에 따른 변화를 살펴보았다. A/D 응집메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서와 달리 교반시간에 따라 거의 유사한 경향을 보이고 있으며 교반시간의 따른 영향은 나타나지 않고 있다.

Fig. 4.17은 Fig. 4.16과 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. Fig. 4.15의 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에서와 달리 교반시간에 따른 영향은 크게 나타나고 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 교반시간이 증가 할수록 용존성 알루미늄 가수분해 종이 감소하고 있음을 알 수 있으며 과 페론과의 반응율은 작아지고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.18은 Fig. 4.17과 동일한 실험조건에서 응집 pH만을 sweep floc 응집메카니즘을 유도하는 pH 7.0에서 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응시간에 따른 변화를 살펴보았다. Fig의 A/D 응집메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서와 달리 교반시간에 따른 상대적으로 작게 나타나고 있다.

이상의 응집 pH에 따른 영향을 살펴본 결과 A/D 응집메카니즘을 유도하기 위한 응집 pH는 5.5와 sweep floc 응집메카니즘을 유도하기 위한 pH는 7.0에서 교반강도와 교반시간의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 응집pH 5.5에서는 응집 pH7.0

에 비하여 교반시간에 알루미늄 가수분해종의 분포가 다르게 나타나고 있다. 이는 알루미늄 가수분해종의 형성 시간은 굉장히 짧기 때문에 용존성 알루미늄이 많이 존재하는 pH 5.5에서는 시간에 따른 영향이 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. 하지만 알루미늄 용해도가 낮아 침전물 형태의 알루미늄이 상대적으로 많이 분포하는 pH 7.0의 부근에서는 교반강도와 교반시간에 따른 영향은 상대적으로 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다.

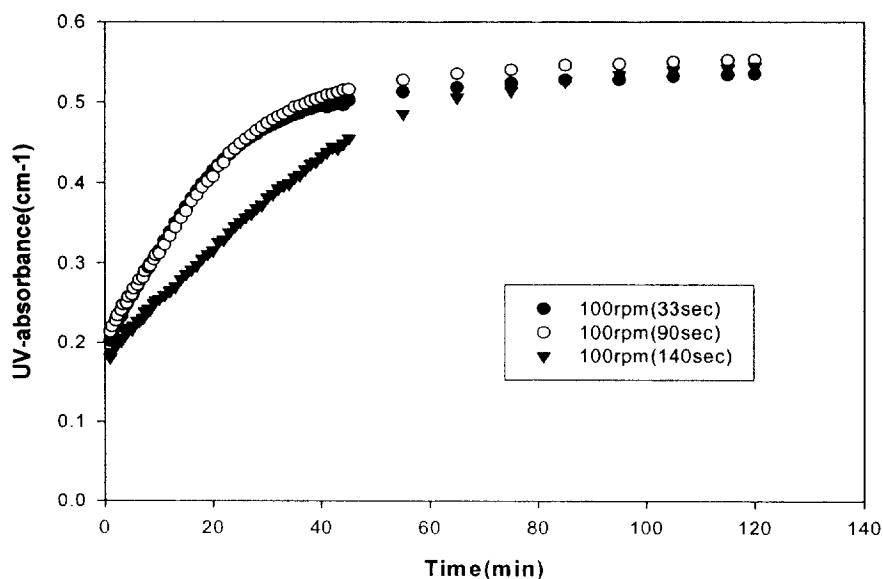


Fig. 4.15 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)

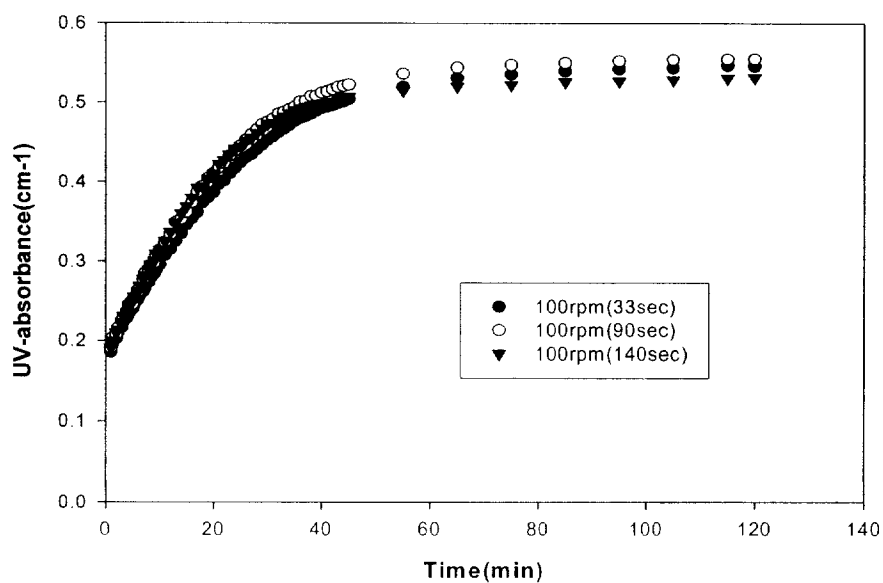


Fig. 4.16 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 7.0, coagulant dose=0.1mM, rawwater)

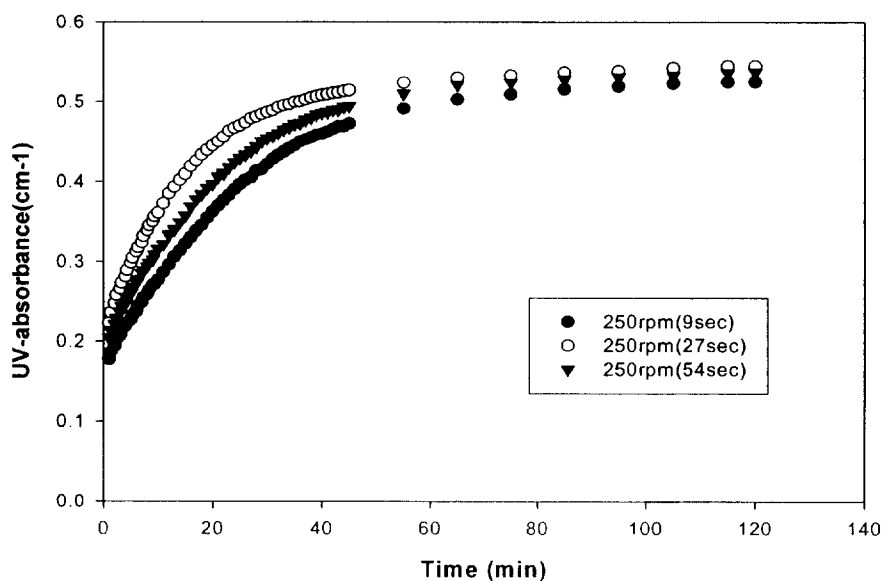


Fig. 4.17 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)

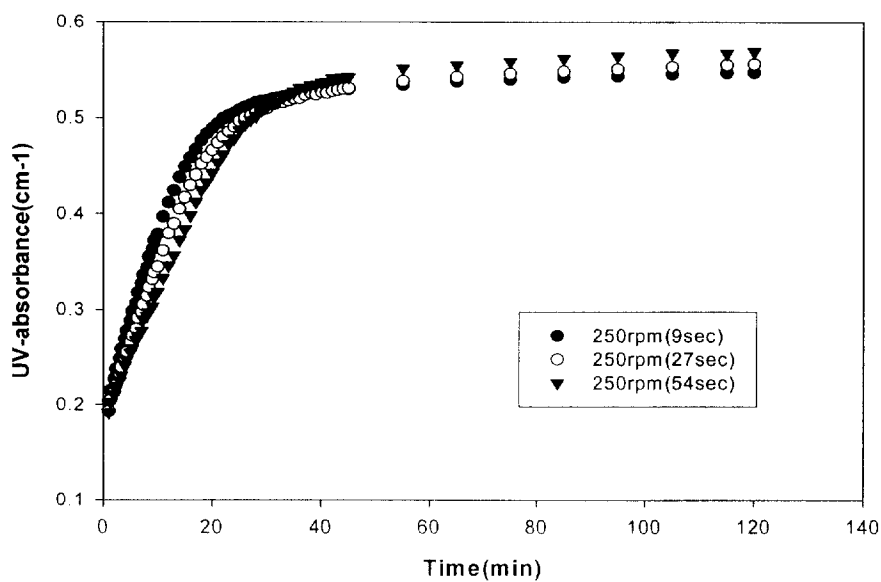


Fig. 4.18 Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (pH 5.5, coagulant dose=0.1mM, rawwater)

V. 결 론

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

1. 알루미늄 표준용액을 이용하여 단분자 알루미늄과 페론 반응을 살펴본 결과 반응 초기에 급격한 반응율을 보이며 반응시간 3분정도에 평형에 도달함을 알 수 있었다.
2. 순수의 경우 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응율을 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 반응율이 빠르게 일어나나 일정한 시간이 경과한 후에 반응율을 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 증가할 수 록 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. 。
6. 응집 pH에 따른 영향을 살펴본 결과 A/D 응집메카니즘을 유도하기 위한 응집 pH는 5.5와 sweep floc 응집메카니즘을 유도하기 위한 pH는 7.0에서 교반강도와 교반시간의 영향이 크게 나타났다.

참 고 문 헌

- Akitt, J.W. and Farthing, A., 1978, New Al NMR studies of the hydrolysis of aluminum ions, *J. Mag. Reson.*, 32,345.
- Akitt, J.W., Greenwood, N.N., and Khandelwal, B.L., 1972a, Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of sulphato-complexes of the hexa-aquo aluminum ion, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1226-1229.
- American Water Works Association, (1990), *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New-York.
- Amirtharajah, A. and Mills, K. M., (1982), Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, 74:4:210-216.
- Amirtharajah, A. and Mills, K. M. (1982), Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation, *J. AWWA*, Vol. 74, no. 4, 210
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E., The hydrolysis of cations, John Wiley and Sons, New York, (1976).
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E., 1976, *The hydrolysis of cations*, John Wiley and Sons, New York.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L. (1982) *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., Englewood, NJ.
- Bersillon, J. L., Hsu, P. H. and Fiessinger, F. (1988), Characterization of hydroxy-alumminum solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 825-828
- Bersillon, J. L., Brown, D. W. and Fiessinger, F. and Hem, J. D. (1978), Studies of Hydroxy-aluminum Complexes in Aqueous Solution. *J. Res. U. S. Geol. Survey*, 6(3) : 325-337

- Bertsch, P. M. (1987), Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 825-828
- Bertsch, P.M., 1987, Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 51, 825-828.
- Bottero, J. Y., Axelos, M. and Cases, J. M. (1987), Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggins Al_{13} polymers, *J. Collo. Int. sci.*, 117(1) : 47-57
- Brosset, C., Biedermann, G., and Sillen, L., 1954, Studies of the hydrolysis of metal ions, XI—the aluminum ion, *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 1917.
- Clark, M. M., David, R. and Wiesner, M. R., (1987), Effect of Micromixing on Product Selectivity in Rapid Mix,” in *Proceeding of American Water Works Association Annual Conference, Kansas.*, pp.14~18.
- Frink, C. R. and Peech, M. (1962), The Solubility of Gibbsite in Aqueous Solution. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26 : 346-347
- Hem, J. D. and Roberson, C. E. (1967), Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution. U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1827-A. U. S. Govt. Printing Office, Washington, DC.
- Hem, J.D. and Roberson, C.E., 1990, Aluminum hydrolysis reaction and products in mildly acidic aqueous systems, in *Chemical modeling of aqueous systems II*, Melchior, D.C. and Bassett, R.L., Eds. American Chemistry Society Symposium Series 416.
- Hsu, P.H. and Bates, T., 1964, Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral Magazine*, 33, 749-768.
- Jardine, P. M. and Zelazny L. W., (1986), Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron. *J. Soil Sci. Am.*, 50 895~900.

- Johansson Georg (1960), On the Crystal Structures of Some Basic Aluminum Salts, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 14, 771-773
- Letterman, R. D. and Asolekar, S., (1990), Surface ionization of polynuclear species in Al(III) hydrolysis- I. Titration results, *Water Res.*, 24:8: 931.
- Letterman, R.D. and van der Brook, S.G., 1983, Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III), *Wat. Res.*, 17:1:195-204.
- Matijevic, E. and Janauer, G.E., 1966, Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions. II. Ferric nitrate, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 21: 197-223.
- Matijevic, E. and Kolak, N., 1967, Coagulation of lyophobic colloids by metal chelates, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 24: 441-450.
- Mesmer, R. E. and Base, C. F. (1971), Acidity Measurements at Elevated Temperature. V. Aluminum Ion Hydrolysis. *Inorg. Chem.* 10: 2290-2296
- O'Melia, C. R. and Dempsey, B. A., (1982) Coagulation using Polyaluminum Chloride, *Proc. 24th Annual Public Water Supply Engineering Conference*, University of Illinois.
- O'Melia, C. R., (1972), Coagulation & Flocculation, in W. J. Weber, Jr.(ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Intersci
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M. (1992), Formation of the Al₁₃tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *ES&T.*, 26(5), 914-921
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M., (1992), Formation of the Al tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. & Tech.*, 26(5), 914-921.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M., 1992, Formation of the Al tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. & Tech.*, 26:5: 914-921.

- Parker, D.R., Kinraide, T.B., and Zelazny, W., 1989, On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 789-796.
- Parks, G. A. (1972), Free Energies of Formation and Aqueous Solubility of Aluminum Hydroxide and Oxide-Hydroxide at 25°C. *Am. Mineral.* 57: 1163-1189
- Parthasarathy, N., J. Buffle (1985), Study of Polymeric aluminum (III) hydroxide solutions for application in wastewater treatment : Properties of the polymer and optimal conditions of preparation. *Water Research* Vol. 19, No. 1, 25 - 36
- Patterson, J. H. and Tyree, S. Y. (1973), A Light Scattering Study of the Hydrolytic Polymerization of Aluminum. *J. Colloid Int. Sci.* 43: 389-398
- Pouillot, M., Suty, H. (1992), High-basicity polymeric aluminum salts for drinking-water production, *Water Supply*, Vol. 10, No. 4, 133-153
- Randtke, S. J., (1988), Organic contaminant removal by coagulation and related process combination, *J. AWWA*, 80:5:40.
- Schoen, R. and Roberson, C. E. (1970), Structures of Aluminum Hydroxide and Geochemical Implications. *Am. Mineral.* 55: 43-77
- Schofield, R. K. and Taylor, A. W. (1954), Hydrolysis of Aluminum Salt Solution. *J. Chem. Soc. (London)*. 4445-4448
- Shen, Y. H. (1992), Synthesis and characterization of polyaluminum coagulants for water treatment. Ph.D. diss. The Pennsylvania State University, University Park, Pa.
- Smith, R. M., (1971), Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes, *Nonequilibrium systems in natural water chemistry* (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, Washington, D.C., 250-279.

- Smith, R. W. and Hem, J. D. (1972), Effect of Aging on Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Aqueous Solutions. U. S. Geol. Survey Water Supply
- Stol, R. J., Van Helden, A. K. and deBruyn, P. L. (1976), Hydrolysis Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions. 2A. Kinetic Study and Model. *J. Colloid Int. Sci.* 57: 115-131
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1962), Chemical Aspects of Coagulation. *J. Am Water Works Assoc.* 54: 971-994
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1970), Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York. 168-466
- Tasi, P. P. and Hsu, P. H. (1984), studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-feron reactions and sulfate precipitation. *Soil. soc. Am. J.* 48:59-65
- Vrale, L. and Jorden, R. M., (1971), Rapid Mixing in Water Treatment. *J. AWWA* 63(1), 52-59.
- 이동주, (1998), 정수장 혼화공정에서 교반강도가 미치는 영향. *대한환경공학회지*, 20(4), 533-542.

감사의 글

인생살이 오학년 말에 시작하여, 이젠 육학년 초가 되었으니 인생무상입니다. 힘든 여건 속에서도 부족한 이 사람을 열과 성을 다해 지도해 주시고 격려해 주신 손인식 교수님께 이 영광을 돌리며, 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 그리고 더 좋은 논문으로 완성되기까지 심사를 해주신 이동욱 교수님과 이환우 교수님께 감사드립니다. 더불어 이종출 교수님, 이영대 교수님의 따뜻한 격려와 가르침에도 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 논문을 쓰기까지 가깝고 때로는 멀리서 지도해주신 김종수 교수님, 장희석 교수님, 이종섭 교수님, 김명식 교수님, 김수용 교수님, 정진호 교수님, 정두희 교수님, 국승규 교수님, 이상호 교수님께 진심으로 감사드립니다.

또한, 안팎으로 많은 도움을 주셨던 정철호 박사, 정인주 박사께도 감사의 뜻을 전하고, 물 사랑회 회원여러분에게도 감사드립니다.

마지막으로 이 나이에 무슨 학교냐며 말리시던 노모와 아내, 나이는 숫자에 불과하다며 늘 칭찬과 지지를 준 딸 소영, 논문 발표하러 나선 길에 염려와 격려를 아끼지 않았던 모든 지인들께 진심으로 감사드리

며, 앞으로 내 고향 진주의 발전에 조금이라도 보탬이 되도록 헌신의
노력을 하고자 합니다. 감사합니다.

濬堂 전 수 석