

공학석사 학위논문

폐염화알루미늄 용액을 이용한 고분자
알루미늄 응집제로의 재활용

지도교수 손 인 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2002년 2월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

천 세 철

이 논문을 천세철의 공학석사 학위논문으로 인준함

2001년 12월 15일

주	심	이	영	대	
위	원	김	종	수	
위	원	손	인	식	

목 차

Abstract	i
I. 서 론	1
II. 문헌연구	3
2.1 금속염의 가수분해와 침전	3
2.1.1 Al(III)의 가수분해와 침전	4
2.1.2 Al(III)계 응집제의 특성분석	10
2.2 응집 Mechanism	11
2.2.1 흡착과 전하중화	14
2.2.2 Sweep coagulation	17
2.3 안료 공장에서 발생하는 폐기물	21
2.4 일반적으로 사용되고 있는 무기 응집제의 종류	24
2.5 금속의 이온화 경향	24
III. 재료 및 방법	25
3.1 재료	25
3.1.1 폐염화알루미늄용액	25
3.1.2 알루미늄 Scrap	25
3.1.3 폐염화알루미늄 응집제를 이용한 Al(III)계 무기고분자 응집제 제조 장치	25
3.2 실험 방법	27
3.2.1 응집제의 특성분석	27
3.3.2 응집실험	28
3.3 폐수 종류 및 성상	30
3.4 분석방법	31
IV. 결과 및 고찰	32

4.1 AlCl ₃ 용액내의 구리 제거 특성	32
4.2 Poly-AlCl ₃ 응집제의 화학적 특성	33
4.3 Poly-AlCl ₃ 응집제의 응집효율 특성	36
4.3.1 pH에 따른 응집특성	36
4.3.2 응집제 주입량에 따른 응집특성	41
V. 결 론	45
참고문헌	47

Reusing as the inorganic polymeric coagulant for wasted aluminum chloride solution

Chun, Chul Sae

*Department of Construction Eng., Graduate School of Industry,
Pukyong National University*

Abstract

This research explored the feasibility of preparing and utilizing a performed polymeric solution of Al(III) as a coagulant for wastewater treatment. The removal efficiency of copper in the wasted solution was higher than 99.9% when the 60g of aluminum scrap were added in AlCl₃ solution wasted from th pigment process. Also, for the reusing AlCl₃ solution as a coagulant, slow base injection into supersaturated Al(III) salts for reusing AlCl₃ solution did produce high yields of polymeric species useful for wastewater treatment applications. The method of characterization analysis was based on timed spectrophotometer with Ferron as a color developing reagent. The hydrolytic Al species were divided into monomeric, polymeric, and precipitate from the differences in reaction kinetics of the hydrolytic Al species with Ferron.

The analysis of Poly-AlCl₃'s characteristics showed that the quantity of polymeric Al produced at 80ml of 0.1N NaOH as base was 47% of the total aluminum in solution, as showing maximum contents and precipitated Al was dramatically increased when base was increased

above 200ml of 0.1N NaOH.

This experiment was performed with prepared coagulants such as AlCl_3 , Poly- AlCl_3 , Alum, and PAC. Coagulation experiments were conducted with various dosages and pH for each coagulant. Overall, under the same aluminum concentration, COD_{Cr} and SS removal efficiency by the coagulation was high in other of Poly- AlCl_3 , AlCl_3 , PAC, and Alum. Therefore, it can be concluded that the Poly- AlCl_3 solution made from the waste was founded to be effective coagulant for wastewater treatment.

I. 서 론

산업화와 공업화에 의한 수질오염의 가중으로 인한 오염도의 가중은 극대화되고 있으며, 각 산업체에서는 이러한 오염 가중에 따른 처리 방법의 개선을 이루기 위해 노력하고 있다. 이와 같은 처리 방법의 개선에 있어서 우선적으로 이루어져야 하는 공정이 응집공정이라 할 수 있다. 각 종의 수처리 공정 중 응집공정에서의 처리효율 저하는 응집제 사용량의 증가를 초래하고 있으며, 또한 후속의 공정에 있어서 처리 효율의 저하로 효과적이고 경제적인 수처리를 기대하기가 어렵다. 이러한 수처리 공정의 응집에 있어서 사용되고 있는 응집제로서는 알루미늄계의 응집제로서 황산알루미늄(Alum), 폴리염화알루미늄(PACl) 등이 있으며, 철염계 응집제로는 염화제이철, 황산제이철 등이 있다. 이러한 응집제 중 알루미늄계 응집제의 제조에 있어서 원료로 수산화 알루미늄이 사용되고 있으나, 이는 현재 대부분이 수입에 의존하고 있어 원료비의 상승에 따른 대책이 무방비 상태로 있다.

이러한 무기고분자 응집제 중 보편적으로 사용되고 있는 PACl은 제조방식과 염기첨가에 따른 응집효율의 차이를 나타내며, 수질 및 수온에 따라 그 효과가 상이한 것으로 보고되고 있다. 또한 고가의 응집제 경비에 비하여 비효율적인 운용이 이루어지고 있는 실정이다. 따라서, 안정적인 수처리 운영을 위해서는 이러한 응집제에 대한 물리, 화학적 특성을 정확히 판명하여 운영하는 것이 필수적이다. 즉, 다양한 염기도 및 고분자 알루미늄 가수분해 종을 지닌 PACl을 제조하여 그에 따라 응집제의 물리 화학적 특성을 규명하여야 하며, 그에 따른 효율적인 유기물 제거를 위한 최적 응집조건을 도출이 또한 필요하다.

국내의 경우는 좁은 국토여건과 지역주민들의 Nimby현상의 국내 여건으로 인한 매립지 확보난과 처리시설 용량의 부족, 적정 처리기술의 미비로 우리 환경오염은 날로 심각한 사회문제로 대두되고 있어 폐기물의 발생량 감소 및

사전처리를 통한 양과 부피의 감소가 절실히 요구되고 있으며, 발생한 폐기물 중에서도 재생 또는 재활용 가능한 물질을 최대한 회수하여 자원화하여야 한다. 이에 따라 한(1996)과 한(1997) 등은 수산화 알루미늄에 대한 대책으로 폐기물로 발생되는 염화알루미늄을 이용한 수처리 응집제로서의 가능성에 대한 연구를 실시한 바 있으며, 폐기물에 대한 다각적인 재활용에 대한 연구가 진행되고 있다.

산업화의 진전에 따라 대량 생산·소비로 인하여 폐기물의 발생량은 급속히 증가해 온 반면, 이용가능한 폐기물의 재활용에 대한 인식은 부족하여 재생이용되어야 할 물질이 매립처리되고 있어 토양오염, 수질오염 등의 오염문제 발생은 물론 폐기물의 처리비용 가중뿐 만 아니라 매립지 부족 등 한계를 드러내고 있다.

따라서 본 연구에서는 안료제조 공정에서 배출되는 폐 염화알루미늄 용액을 재활용하여 가수분해를 이용한 무기 고분자 알루미늄 응집제를 제조하고 수처리 공정에 적용하여 보고자 한다. 이에 대해서 첫째, 폐 염화 알루미늄 용액에 함유된 구리성분의 제거특성을 평가하고, 둘째, 재활용 염화알루미늄 용액과 염기에 의한 무기 고분자 알루미늄 응집제를 제조하여, 현재 각 수처리 현장에서 널리 사용되고 있는 무기 응집제인 PAC 및 액체 황산알루미늄(Alum)을 선정하여 이들에 대하여 각각 Jar-test로 응집효율을 비교하고자 한다.

II. 문헌연구

2.1 금속염의 가수분해와 침전

수처리에서 사용되는 금속염 응집제의 화학적 특성으로서 수중에서의 착화합물을 형성하기 위한 금속이온의 가수분해가 있다. 가수분해된 금속이온과의 산·염기 작용을 ligand 교환반응 또는 가수분해라 하며, 양성자가 산에서 물, 또는 물에서 염기로 전이되는 반응을 나타낸다 (Snoeyink and Jenkins, 1980). 일반적으로 금속 화학종들이 변화한 착화합물은 유리 금속이온 농도를 감소시키므로 수중의 자유 금속이온 농도에 따라 형성되는 착화합물의 특성 및 이에 대한 영향이 다르게 나타난다 (Snoeyink and Jenkins, 1980). 이에 따른 응집에서의 영향 인자로는 용해도 변화, 가수분해 종의 변화 및 입자들의 흡착능 등을 들 수가 있다.

착화합물은 양이온이 분자 또는 자유 전자쌍을 갖는 음이온과의 화합물을 의미하며, 금속 양이온을 중심 이온으로 하여 결합하는 음이온 또는 분자들을 배위자 또는 ligand라 한다 (Stumm and Morgan, 1981). 또한 착화합물은 중심 이온과 ligand의 전하에 따라 비이온성, 양이온성 및 음이온성으로 구분되며 하나의 중심 이온을 갖는 착화합물을 mononuclear, 하나 이상의 중심 이온을 가지거나 분자인 경우의 착화합물을 polynuclear라 한다.

수처리 공정에서 흔히 사용되고 있는 응집제로는 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 의 금속이온을 함유하고 있는 황산염 또는 염화물이 있다. 수용액에서의 이러한 금속이온은 6개 물분자의 산소원자와 강하게 결합된 형태로 높은 양의 전하를 가지고 있으며, 수소원자를 방출하려는 경향을 가지고 있다 (Fig. 2.1.). $Al(III)$ 과 $Fe(III)$ 수산화물 종의 가수분해 생성물을 얻기 위한 착화합물 형성 반응은 응집에서의 금속염에 대한 역할을 이해하는데 많은 도움을 준다.

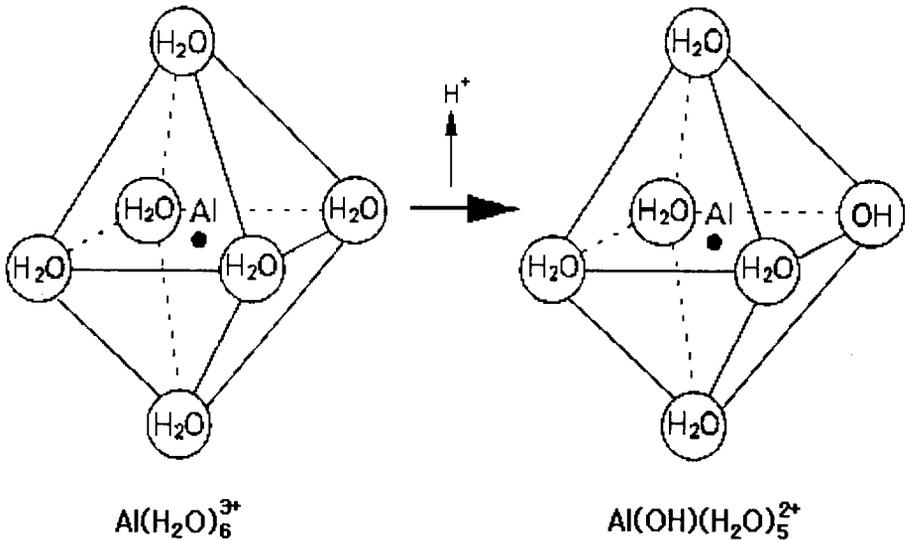
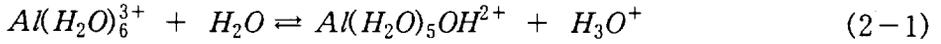


Fig. 2.1 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).

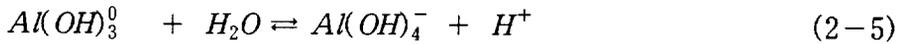
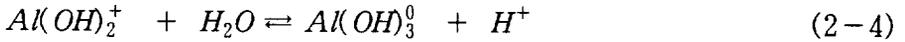
2.1.1 Al(III)의 가수분해와 침전

Al^{3+} 이온은 수용액에서 쉽게 가수분해가 되며 수용액의 OH^- 이온 이외의 기타 경쟁적인 ligand가 없을 경우, 자연수의 pH 조건에 따라 OH^- 이온과 결합된 여러 형태로 존재한다. 그러므로 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성에 대한 mechanism은 응집에서의 특성과 효과에 있어서 중요하게 여겨진다. 특히 Al(III)계 응집제에서 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al(III) 가수분해종은 서로 다른 응집특성을 나타내는데, 특히 polymeric Al(III)종은 높은 양전하를 띠고 있어 음전하를 띠는 입자상 물질의 전하변이에 효과적이라 할 수 있다 (Pouillot and Suty, 1992).

Al^{3+} 이온에 대한 가수분해는 가수분해되어 생성되는 Al^{3+} 이온, 즉 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와 ligand 치환반응을 이룬다. Mononuclear Al(III)종만을 고려한 경우에 있어서 가수분해는 다음의 반응과 같이 단계적으로 나타난다.



Al³⁺ 이온과 결합된 H₂O 리간드를 생략하면,



식 (2-1)~(2-5)에 나타낸 바와 같이 Al(III)의 가수분해 반응은 OH⁻ 이온과 수화된 물분자의 단계적인 치환에 의해 이루어진다. 식 (2-1)과 같이 결합되어 있는 H₂O 분자가 OH⁻ 이온으로 전환됨으로서 생성된 종은 전자 제공자로서 Brönsted 정의에 따라 산이라 할 수 있다. 그러므로 가수분해는 산-염기 반응에서 수중의 가수분해종 생성을 및 분포에 있어 pH의 영향이 크게 된다. 이러한 pH 영향은 Al(III) 용해도 곡선을 이용하여 pH에 따라 생성되는 Al(III)종들의 거동을 이해할 수 있다.

수중에서의 Al(III) 수산화물 용해도 즉, Al(III)과 OH⁻ 이온을 함유한 용해성 종의 형태와 안정성에 대한 연구가 이루어져 왔다 (Hem and Roberson, 1967). Table 2.1은 가수분해 진행에 따라 생성되는 Al(III)종들의 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로서, Al(III) 수산화 착화합물이 형성됨에 따라 H⁺ 이온이 유리됨을 알 수 있다. 또한 이들의 평형상수를 이용하여 Al(III) 용해도 곡선을 Fig. 2.2와 같이 나타낼 수 있다.

Fig. 2.2는 결정형의 수산화알루미늄 [gibbsite, Al(OH)_{3(c)}, log K=-33.5]과 비결정형의 수산화알루미늄 [Al(OH)_{3(am)}, log K≈-31.5]의 용해도 곡선을 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 2.2(A)의 경우는 고행상으로 여겨지는 결정형 산화알루미늄의 경우를 나타낸 것으로서, 알칼리성 pH 범위 ($\text{pH} > 8$)에 있어서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 평형상태에서 주를 이루는 용해성 Al(III)종은 음이온성인 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 이며, 낮은 pH 범위 ($\text{pH} < 6$)에서의 Al(III)종은 Al^{3+} 과 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 와 같은 양이온의 monomeric Al(III)이 주를 이루고 있다. Fig. 2.2(B)는 Al(III)염의 첨가에 따라 형성되는 침전성 고행물 즉, 비결정형으로서 결정형 보다 용해가 잘 이루어진다. Baes와 Mesmer (1976)는 침전성 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 에 대하여 평형상태에서 3가지의 polymeric Al(III)종 [$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$]과 5가지의 monomeric Al(III)종 [Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$]이 형성된다고 하였다. 또한 pH 6.2 정도에서 알루미늄의 용해도가 가장 낮게 나타남을 볼 수 있다. pH 5.8~8의 범위에서 10^{-4} M의 Al(III) [Alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$)의 30mg/L]으로서 침전성 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 이 형성될 수가 있으며, pH 5.7 이하에서 침전성 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 는 완전히 용해되고 [$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}$] $^{7+}$ 와 같은 polymeric Al(III)종을 형성할 수 있다 (AWWA, 1990). 이러한 평형상태의 Al(III) 용해도 및 종 분포 곡선은 응집반응의 이해에 많은 도움을 제공하지만, 이것이 Al(III) 가수분해 상태를 완전히 나타내는 것은 아니다. 실제로 각 pH에서 Al(III)의 반응은 가수분해의 형태에 따라 달라진다. 즉, polymeric Al(III)종은 평형상태에서 생성되는 종이 아니라 평형으로의 진행 과정에서 생성되는 화학종이다. 이와 같이 수중에서 Al(III)이 가수분해되어 수소이온의 방출에 따른 가수분해 생성물의 형성과정을 Fig. 2.3에 나타내었다. Fig. 2.3의 Al(III) 가수분해 생성물의 형성과정에 있어 초기 Al^{3+} 이온은 가수분해의 진행에 따라 monomeric Al(III)종과 polymeric Al(III)종을 거쳐 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물을 형성하며, 그리고 pH의 증가에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 로의 전이가 이루어짐을 보이고 있다. 여기서 중간생성물질로 형성된 polymeric Al(III)종의 분포에 따른 응집 효율은 다르게 나타나므로 수처리 공정의 응집에 있어서 polymeric Al(III)종 형성은 중요하다 할 수 있다.

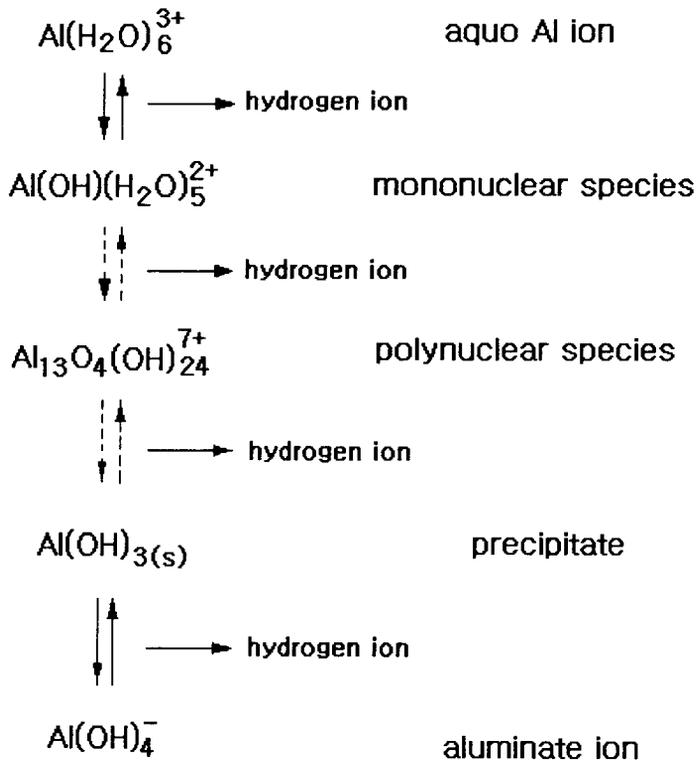


Fig. 2.3 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).

Brosset 등 (1954)과 Hsu (1977)의 Al(III) 가수분해에 관한 연구에 의하면 형성되는 polymeric Al(III)종의 구조는 결정형의 알루미늄 수산화물 구조와 유사하며 결정형 알루미늄 수산화물의 Al^{3+} 이온은 OH^- 이온에 의한 6각형의 링구조로 되어 있다고 하였다. Al-OH-Al으로 결합되는 친화력에 따라 Al^{3+} 이온 사이의 반발력이 균형있게 작용한다면 그 구조는 안정하다고 할 수 있다. Polymeric Al(III)종이 안정한 상태인 경우 용해성 Al^{3+} 이온과 OH^- 이온 사이의 배열은 알루미늄 수산화물과 유사한 배열을 이루게 된다. 그러나 알루미늄 수산화물 구조에서 각 OH^- 이온은 단지 1개의 Al^{3+} 이온과 연결되어 있어 용액에서의 H^+ 이온과 함께 빠르게 평형에 도달하게 된다 (Amirtharajah and Mills, 1982).

일반적으로 polynuclear 착화합물은 OH^- 이온이 많으나 mononuclear 착화합물보다는 금속이온 몰 당 H_2O 함량이 적다. Stumm과 Morgan (1981)에 의하면 OH^- 이온의 함량이 많은 종들은 “가수분해된 금속 양이온”이 되어 mononuclear 가수분해 종보다 수처리시 더 효과적인 응집제라 할 수 있다. 이와 같은 polymeric Al(III) 응집제 (PACl)는 NaOH 등의 염기 첨가에 따라 polymeric Al(III)종으로 형성된다. 이러한 PACl 응집제에 있어 화학적 특성을 일으키는 영향인자로는 주입되는 염기의 종류와 농도 (Smith, 1971), Al(III) 염의 농도 (Stol et al., 1976), 염기의 주입속도 (Dempsey, 1984), 염기도 (Hsu and Bates, 1964), 혼합조건 (Vermulen and de Bryun, 1975) 및 온도 (Stol et al., 1976), 이온강도 (Stol et al., 1976), 음이온의 존재 (de Hek and de Bryun, 1978), 숙성기간 (Morgan, 1976; Parthasarathy and Buffle, 1985; Bertsch, 1987; Parker and Bertsch, 1992) 등이 있다. PACl은 일반적으로 AlCl_3 용액에 NaOH 용액을 경험적 혼합식 $[\text{Al}(\text{OH})_r\text{Cl}_{3-r}]$ ($r \cong 1 \sim 2.5$)이 이루어 질 때까지 주입함으로써 형성된다. 여기서 r 은 “염기도”로 표현되며 응집제 제조에 있어 첨가되는 OH^- 이온과 Al^{3+} 이온의 몰 농도비 (즉, $r = [\text{OH}^-]_{\text{added}} / [\text{Al}_T]$)로서 나타낸다. r 값이 0 부터 증가할수록 polymeric Al(III) 종 (예, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$)이 점차 증가하다가 특정 상한치의 r 에서는 precipitate Al(III)종 (예, $\text{Al}(\text{OH})_3$)이 형성된다. 하지만 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물은 응집력이 떨어지므로 이의 형성을 억제할 수 있는 최대의 r 값을 유지하는 것이 중요하다 할 수 있다 (한, 2000).

Baes와 Mesmer (1976)의 PACl 특성에 관한 연구에 의하면 수중에서 가수분해 초기에는 Al(III)의 monomer나 dimer 종이 형성되나 r 값의 증가에 따라 polymeric 이온의 형성이 이루어진다. 이렇게 생성된 polymeric Al(III)종에 대하여 Al-NMR 분석을 통해 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Al_{13})인 것으로 보고되었다 (Bottero et al., 1980). $r=2.0$ 에서 Al(III) 종의 90%가 Al_{13} polymeric 종으로 나타났다으며, $r < 2.3$ 인 용액에서 형성된 polymeric Al(III)종은 안정한 상태로 있으

며, $r > 2.6$ 에서는 polymer 상태가 더욱 치밀한 구조로 뭉쳐져 두께 60Å, 평균 직경 500Å 크기의 침전물로 전환된다 (Bottero et al, 1986). Thomas 등 (1991)에 의하면 용액의 pH와 중화율에 따라 고농도 Al(III) 용액내에서 형성되는 Al(III)종은 다르게 나타난다고 하였다. 또한 Bertsch외 여러 연구자들 (Bertsch, 1987; Bertsch, 1989; Parker and Berch, 1992)은 NMR 분광계와 Ferron 분석을 통하여 존재하는 polymeric Al(III)종은 Al₁₃ 종임을 확인하였다.

2.1.2 Al(III)계 응집제의 특성분석

Al(III)계 응집제는 이미 설명한 바와 같이 용액 중에서 다양한 형태의 수화된 종을 함유하고 있다. 이러한 종들에 대한 화학적인 특성을 살펴보기 위한 분석법으로는 다음과 같은 것이 있다.

- 1) 착화합제와의 반응율에 기초한 방법
- 2) 투석과 ultrafiltration membrane을 이용한 방법
- 3) 선택적인 불소이온 전극을 이용한 방법
- 4) 이온교환 수지를 이용한 방법
- 5) Al NMR (nuclear magnetic resonance) 등

이들의 분석법중에서 분석에 대한 정확성, 용이함, 경제성 등을 고려할 때 착화합제와의 반응을 통한 Al(III)종의 분석이 널리 사용되고 있다. 이러한 착화합제와의 반응에 의한 Al(III)종 분석법으로는 8-quinolinol chloroform 추출법, Ferron (8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)법, aluminon법 등이 있다. 이들의 방법 중 본 연구에서는 시간에 따른 흡광도의 변화에 대한 분석으로 비교적 정확하고 간단하게 분석할 수 있는 Ferron 방법 (Parker, 1992)을 사용하였다. 이와 같은 Ferron 방법은 Davenport (1949)가 Al(III) 정량분석방법으로 이용한 것과 같다. Smith (1971), Smith와 Hem (1972)은 부분적으로 중화된 Al(III) 용액에서 monomeric Al(III)과 Ferron 시약과의 반응이 즉시

즉시 이루어진다는 가정하에서 monomer와 polymer를 구분하였다. Bersillon (1980) 및 Smith와 Hem (1972)은 monomeric Al(III)을 정량하기 위해 흡광도를 측정할 때 30초 반응 후의 흡광도를 적정의 값으로 제시하였으며, Smith와 Hem (1972), Tsai와 Hsu (1984), Bertsch 등 (1986)은 polymeric hydroxy-Al과 Ferron의 반응이 가-1차 반응 (pseudo first-order kinetic)을 따른다는 것을 확인하였다. Jardine과 Zelazny (1986)는 Ferron과 Al(III) 용액을 세가지의 일차반응 즉, 빠른 monomeric Al(III) 반응, polymeric Al(III)의 느린 반응, 매우 느린 큰 polymeric 또는 콜로이드성 상태의 Al(III) 반응으로 나타내었으며, 최초의 두 반응이 중첩하기 때문에 비 선형 최소자승법을 채택하여 임의적인 시간선택을 피하여 흡광도-시간의 함수로 monomeric Al(III)을 정량화 하였다. 이후, Jardine과 Zelazny (1987)는 최초 250초의 반응을 2차 반응으로 설명하였으며, polymeric Al(III)종으로부터 빠르게 반응하는 monomeric Al(III)종을 구별하기 위해서 1차 반응을 이용한 자료를 분석하였고 Al(III)을 정량화하려는 접근을 시도하였다. 또한 Ferron과의 반응을 n차 반응으로 분석하였는데, monomeric Al(III)과 polymeric Al(III)의 반응은 2차 반응에 의하여 정확하게 묘사될 수 있다고 하였다. 그리고 Parker 등 (1988, 1989)은 이와 유사한 접근을 시도한 결과, monomeric Al(III)과 Ferron과의 반응은 실제로 2차 반응에 적합하나, polymeric Al(III)의 반응은 1차 반응에 더욱 일치한다고 하였다. 또한 monomeric Al(III)은 3분 이내에 반응이 이루어지고 polymeric Al(III)은 30분내에 반응이 완결된다고 하였으며, 그리고 흡광도의 변화는 점차적으로 작아지게 되고, 이러한 비반응성인 Al(III)종을 precipitate Al(III)종으로 나타내었다.

2.2 응집 Mechanism

응집은 수중의 현탁고형물 입자를 불안정화시켜 응집제와의 접촉으로 입자

의 표면전하를 중화시켜 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전에 의해 용해성 물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정에 있어서 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 공정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화의 목적은 응집체를 공정수내에 단시간내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집체를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다.

이러한 콜로이드 입자의 결합은 2 단계로서 이루어질 수 있는데, 첫째는 입자의 접촉이 일어나는 전달과정이고, 둘째로는 접촉이 되었을 때 흡착현상으로 인한 입자의 불안정화를 들 수 있다 (Vik and Eikebrokk, 1989).

수처리에서 있어서 입자의 불안정화에 대한 정확한 mechanism은 착화합물의 형성단계로서, 많은 반응물과의 반응이 이루어진다. 이에 대하여 Stumn 과 O'Melia (1968)는 응집에서의 반응 단계를 시간에 따라서 몇가지의 단계로 나누어 설명하였다.

- ① 다가의 금속이온과 다핵 가수분해종에서의 고분자화
- ② 콜로이드의 불안정화를 동반한 고-액 경계면에서의 가수분해종 흡착
- ③ 입자 전달과 화학적 상호작용을 수반하는 중간체의 가교작용에 의한 불안정화된 입자의 결합
- ④ 입자 전달과 van der Waals 힘에 의해 불안정화된 입자의 결합
- ⑤ Floc의 수화 정도와 안정성의 범위에서 Me-OH-Me 구조를 가진 화학적 변화에 따른 floc의 숙성(aging)
- ⑥ 금속수산화물의 침전

이들의 단계는 연속적으로 일어나고, 일부는 중복되기도 하고, 또한 일부는 어떤 조건하에서 동시에 일어나기도 한다. 이에 따라 가수분해되는 금속염에 의한 수처리의 응집에 있어서는 입자의 불안정화에 따라 2가지의 주된 mechanism으로 나타낼 수 있다(Amirtharajah and O'Melia, 1990).

- ① 전하중화의 원인이 되는 콜로이드상에서의 가수분해종의 흡착
- ② 금속응집제의 수산화 침전물에 의한 응집 콜로이드의 체거름 현상 (Sweep coagulation)

위의 2가지 mechanism에 덧붙여 입자의 불안정화에 대한 다른 2가지의 mechanism이 표현될 수 있다.

- ③ 2중층의 압축
- ④ 내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착

2중 층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 반대 전하를 띤 이온이 입자사이를 둘러 쌀 때 정전기적 반발력이 감소되어진다. 일정한 농도를 가진 이온에 의해 이중층은 이론적으로 인력으로 인해 입자들을 결합시킬 수 있는 정도까지 압축되어 질 수 있다. 즉, 수용액내의 전해질 농도가 높으면 입자를 둘러싸고 있는 분산층의 반대이온 농도가 높아지게 되어 정전기적인 중화를 유지하기 위하여 분산층의 두께가 감소하게 된다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 이유로 비슷한 크기의 콜로이드 입자사이에 존재하는 반발력의 범위는 감소하게 되고, 입자간 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 정전기적 안정화 상태가 사라지게 된다.

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지

고 있는 polymer에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로 인해 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 polymer에 접촉될 때, polymer의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여 작용기는 수중에 남게 된다. 만약 다른 콜로이드 물질이 polymer의 비어 있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 polymer는 내부 입자의 가교를 형성한다. 따라서 polymer는 전기적인 2중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 polymer이어야 할 것이다. 하지만 과도한 polymer에 의한 흡착은 수중에서 재안정화를 야기할 수가 있다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Black et al., 1965; Lyklema, 1978; Dental, 1991).

2.2.1 흡착과 전하중화

입자의 반대 전하 중화를 위해 하전된 종의 흡착은 응집에 있어서 주요 단계중의 하나이다. 반대이온의 흡착은 콜로이드 표면전하의 중화가 가능하며, 이로 인하여 콜로이드간 반발에너지의 감소가 일어나 빠른 응집이 이루어진다. 콜로이드 입자 표면에서의 전하 역전으로 인한 중화 이외에 흡착은 계속하여 일어날 수 있다. 또한 응집에서의 이러한 반발 에너지의 장애는 다시 일어날 수 있으며 이에 따라 콜로이드는 재안정화가 일어난다. 그리고 불안정화제와 콜로이드가 서로 반대 전하를 가질 경우에 있어 콜로이드 입자는 전하역전에 의한 재안정화가 이루어진다.

일반적으로 가수분해되는 다가 금속이온의 모든 형태는 가수분해되지 않은 이온 보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서 전하 역전의 원인이 되기도 한다 (Matijevic and Jananer, 1966; Weber, 1972; Stumn and Morgan, 1981). 이러한 특성에 대하여 몇몇의 연구자는 다음과 같은 설명을 덧붙였다 (Stumn and Morgan, 1962; Stumn and O'Melia, 1968).

- ① 가수분해의 진행에 따라 형성되는 가수분해종들은 더 polymer화가 되

면서 가수분해가 덜 일어난다.

- ② 배위결합된 hydroxide group이 존재한다.
- ③ hydroxo group에 의한 aquo group의 재배열은 많은 소수성으로 착화합물을 형성한다. 따라서 표면에서의 화학적인 흡착능이 높아진다.
- ④ 경계면에서 하나의 hydroxide group 보다 많이 부착된다.

이러한 응집제와 콜로이드 사이에서 서로 흡착할 수 있는 상호작용들은 정전기적인 힘에 의하여 도움이 되기도 하고 방해받기도 한다. 또한 콜로이드와 응집제의 전기적인 결합을 형성하는 전하역전은 화학적인 흡착능이 정전기적인 반발력 보다 중요하다는 사실을 뒷받침하여 준다.

James 와 Healy (1972)는 열역학적인 model을 사용하여 가수분해되는 금속이온의 흡착에 대한 유사한 견해를 제시하였다. 이온과 용매의 상호작용은 물과 낮은 절연성 고형물(즉, kaolinite와 SiO_2)의 경계면에서 높게 하전된 ion의 접근으로 방해가 일어난다. 그리고 이온의 전하가 가수분해 또는 ligand 착화합물 형성에 의해 낮아질 때, 이온과 용매의 상호작용은 감소하며 이에 따라 에너지 장애는 낮아진다. 이온의 경계면으로 접근할 때 coulomb의 힘과 짧은 연결의 상호작용 에너지가 크게 되며, 더 나은 흡착을 유지할 수 있다.

금속 킬레이트 물질에 의한 소수성 콜로이드의 응집에 관한 연구에서 Matijevic과 Kolak (1967)은 착화합물 이온의 흡착능에 영향을 주는 인자로서 수화만이 있는 것은 아니며, 유사한 금속 킬레이트 물질 (즉, Co(en)_3^{3+} 과 Cr(en)_3^{3+} , 다른 중심금속, 같은 유기성 배위자(ethylenediamine))은 서로 다른 불안정화의 영향을 미친다고 하였다. 중심금속이온은 ligand의 전자 구분과 배위자의 화학적 작용기에 영향을 미쳐 콜로이드 표면에서 킬레이트 물질의 흡착능에 영향을 미치기 때문에 흡착하는 이온의 수화층을 제거해야 한다.

고분자성으로 하전된 또는 하전되지 않은 가수분해 생성물은 용액내의 포화 또는 침전된 상태의 고-액 경계면에서 잘 형성된다 (Healy 등, 1968).

James 와 Healy (1972)는 가수분해 생성물의 흡착은 입자 표면에서의 비결정성 수산화 침전물의 부분적인 층 (system 내에서 알루미늄, 수소이온, Al-착화합물 배위자 등의 양에 의존한다.)을 형성하게 한다고 하였다.

$[OH^-]/[Al_T]$ 비와 잔류알루미늄의 측정을 이용한 연구에서 Dentel 과 Gossett (1988)는 입자 표면에서 양으로 하전된 수산화 알루미늄의 침전에 의해 발생하는 흡착으로 불안정화를 제시하였다. 콜로이드 표면적과 응집체 주입량의 관계는 정량적으로 흡착되는 상호작용에 대한 하나의 명백한 증거이다. O'Melia 와 Stumm (1967)은 가수분해된 Fe(III)종의 흡착에 의해 나타나는 Silica 분산에 대한 재안정화와 응집을 Langmuir 등온흡착식을 사용하여 흡착현상으로 설명하였다. 그들은 입자 표면의 농도가 작거나 또는 Fe(III)에 의해 표면에 덮혀진 농도의 비율이 1로 근접한 경우에 있어서 비정량적으로 응집과 재안정화 현상이 나타난다고 하였으며, 이와 반대로, 표면적이 큰 곳 또는 Fe(III)에 의해 표면에 덮혀진 농도의 비율이 0으로 근접하는 곳에서는 흡착에 의한 응집과 재안정화가 정량적으로 이루어진다고 하였다.

Dentel 과 Gossett (1988)는 입자표면 부근의 접촉면 장력에 대한 영향 및 절연성 물질의 영향과 같은 표면-유도 침전은 흡착의 현상으로 분류할 수 있다고 하였으며, 덧붙여 금속수산화물의 흡착은 다층화를 이룰 수가 있지만 이는 표면에서의 직접적인 고분자화 또는 침전으로는 구분하기가 어려운 것으로 O'Melia와 Stumm (1967)이 사용한 등온흡착식에 대한 의문을 제시하였다. 더하여, 그들은 실제로 주어진 조건하에서 콜로이드 표면 전하와 응집체 주입량 사이에서의 관계를 측정하기는 어렵다고 하였는데, 이는 실제 주어진 수처리 조건 이외의 변수가 있기 때문에 응집체 주입량의 변화가 발생할 수 있으므로 입자의 농도에 따라 응집체 주입량을 예측하는데 대한 어려움이 있다고 하였다.

흡착에 대한 또 다른 하나는 낮은 농도에서 흡착하는 종들이 높은 농도에서 분산되어 재안정화된다는 것이다. 불안정제와 콜로이드가 서로 반대 전하

를 가질 때, 콜로이드 입자의 전하 역전에 의하여 재안정화가 일어난다. 불안정화에 대하여 초기의 힘이 정전기적 상호작용이라면, 생성되는 전하역전과 재안정화에서 반대이온 초과 흡착은 가정할 수 없을 것이다. 그러므로 이러한 재안정화 현상을 설명하기 위해서 화학적인 상호작용으로부터 야기되는 에너지 부분에 대한 사항을 고려해야 할 것이다.

Stumn 과 Morgan (1971)은 철염을 응집제로 사용한 연구에서 전하역전은 용해성 hydroxo-ferric 종의 흡착으로 기인된다고 하였다. 또한 Matijevic과 Janauer (1966)은 ferric nitrate를 사용한 응집의 연구에서 높게 하전된 고분자성 착화합물의 흡착에 따른 전하역전을 제시하였다. Ferric sulfate를 사용한 clay의 응집에 관한 연구에서 Black과 Chen (1967)은 clay 표면에서의 이온에 의해 고분자성 다가의 Fe^{3+} 이온의 흡착되는 결과로서 clay 입자의 표면전위의 역전이 이루어지는 전하역전에 대한 mechanism을 밝혔다.

한편, James와 Healy (1972b)는 하전된 표면에서 경계면의 지역적인 특성은 전하역전 현상에 대한 해석으로 규정지을 수 있다고 제시하였다. 그들에 따르면, 침전은 흡착과 표면 범위의 증가에 따라 새로운 표면이 나타나는 bulk 용액에서 보다 콜로이드 표면에서의 낮은 pH에서 발생된다. 예를 들면, $Co(II)$ 의 존재하에서 SiO_2 의 전기영동도 연구를 통하여 흡착된 종들은 표면 침전이 발생하기까지 silver, halides, silicates, silicas 등과 같은 낮은 절연성 고형물의 전하가 역전되지 않는다는 것을 알아냈다.

2.2.2 Sweep coagulation

$Al(III)$ 염, $Fe(III)$ 염과 같은 금속염에 의한 금속 수산화물의 침전물이 형성될 수 있도록 높은 농도의 금속염이 수중에 첨가되었을 때, 콜로이드성 입자는 형성된 floc내에서 뭉쳐지고 또한 충돌을 일으킨다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 과정을 "sweep floc" 제거라 한다.

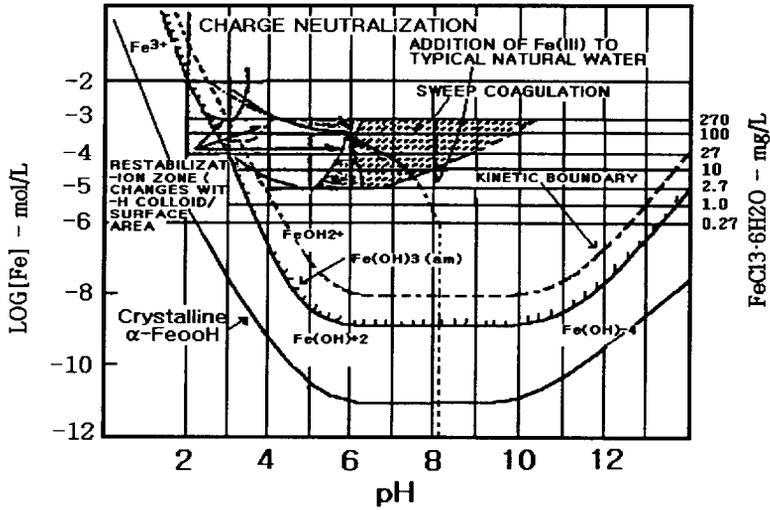


Fig. 2.4 The iron coagulation diagram (Johnson and Amirtharajah, 1983).

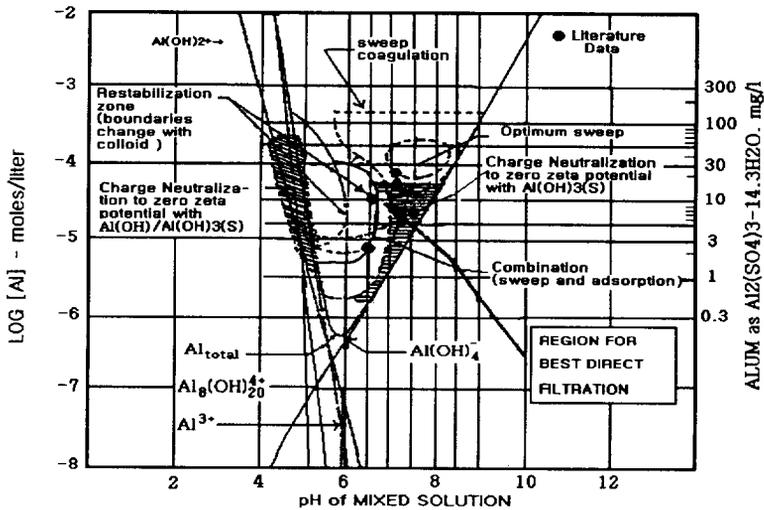


Fig. 2.5 The domain for best direct filtration on alum coagulation diagram (Amirtharajah and Mills, 1982).

Sweep coagulation은 용액내의 콜로이드와 형성된 flocc 사이에서 이루어지는 상호작용이다. Johnson 과 Amirtharajah (1983)는 각 응집 mechanism을 일으키는 주요인에 대한 범위를 정하였다(Fig. 2.4). 또한 Amirtharajah와 Mills (1982)는 Alum을 이용하여 탁도 제거에 대한 응집모식도를 Fig. 2.5와 같이 나타내었다. 이들은 모두 Fe(III)과 Al(III) 용해도 곡선에서 경험적으로 얻어진 응집영역을 덧붙여 표현하였다 이들 그림은 응집제의 주입량과 용액의 pH 영향등이 응집의 주종을 이루며 나타나는 형상을 구분한 것이다.

비결정형 Fe(OH)₃의 매우 낮은 용해도 ($K_{so} < 10^{-38}$)를 고려한다면 실제로 수처리에서 사용된 Fe(III)의 주입량은 적용된 Fe(III) 이온의 농도 Fe(OH)₃에 대하여 과포화되었다고 할 수 있다. 하지만, Stumm 과 O'Melia (1968)에 따르면, 이러한 용액의 과포화는 금속수산화물의 빠른 침전에 있어서 반드시 수반되는 것은 아니다. 과포화되는 정도는 빠른 침전이 이루어지기 전에 초과되어야 한다고 추정된다. 이러한 한계의 과포화는 온도, 용존되어 있는 음이온과 용액내에서 이미 형성된 고형 입자의 농도 등을 포함한 여러 인자에 따른다.

또한 콜로이드성 입자와 응집제 사이의 충돌에 의해 야기되는 입자의 결합 현상인 heterocoagulation은 응집 mechanism으로서 설명 가능하다. Dentel과 Gossett(1988)는 금속 수산화물이 초기에 고형물 상태로 이루어지는 것은 부가적인 제거 mechanism으로 분류할 수 있다고 하였으며, 이 때 또 다른 고형물이 응집되어 heterocoagulation을 일으킨다고 하였다. 그들은 이러한 침전의 형태가 응집의 결과와 유사하게 나타남을 확인하였으며, 이 경우 sweep 응집 영역에서의 불안정화는 입자의 표면에서 석출되는 침전물에 의해 야기될 수 있으므로 이에 따라 flocc의 부피는 증가된다고 하였다. 덧붙여, 그들은 2 개의 서로 다른 응집 mechanism을 구별하였다.

예를 들면, 일반적인 수처리에서 전하중화를 거친 응집은 입자의 표면에서 양으로 하전된 침전물의 형성으로 얻을 수 있으며 원래 입자표면의 특성도 변하게 된다. 응집의 “흡착-sweep flocc” 개념은 전하중화에 앞서 침전과 차이가

난다. 그들에 따르면 “sweep flocc” 응집은 침전의 시작으로 형성되는 것이 아니며 flocc의 부피 분율과 입자의 충돌율에 영향을 미치는 침전에 의해 이루어진다.

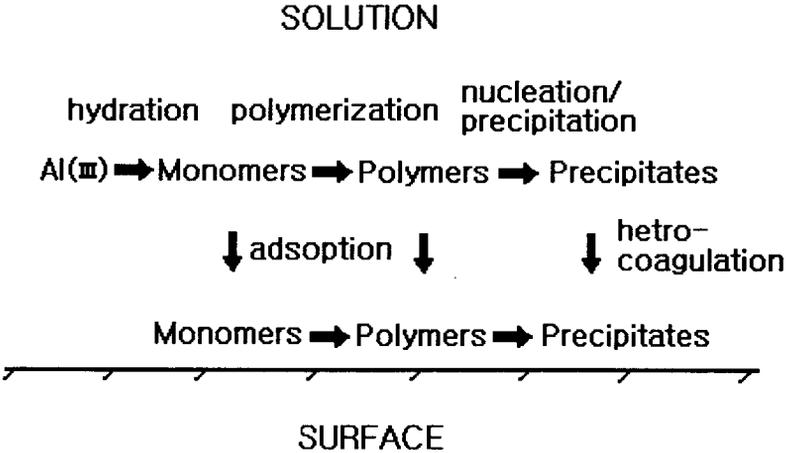


Fig. 2.6 Schematic representation of the various pathways followed by aluminum hydroxide species in solution or at a surface in contact with the solution (Dentel, 1987).

Fig. 2.6은 입자 표면에서 금속 수산화물로 끝나는 것까지의 몇가지의 가능한 경로를 모식화한 것이다 (Dentel, 1987). 하지만, Fig. 2.6에서의 경로는 중간생성과정과 동역학적 요인을 무시한 것이기 때문에 각각의 응집 mechanism을 정확히 정의하지는 못한다. 그러므로, 응집에 있어서의 동역학적인 고려사항은 흡착, 착화합물 형성 그리고 가수분해되는 금속이온의 차이 등이 필수적이라 할 수 있다.

앞서 설명된 정의에 따라 flocc의 체거름은 불안정화와 전하의 이동등 모두를 포함하기 때문에 응집과 응결 모두가 결부된다. 수처리 현장에서 낮은 농도의 콜로이드 입자에 대하여 높은 응집제 주입량으로서 안정된 금속 수산화

침전물을 빠르게 얻을 수 있어 효과적인 처리를 할 수 있고, 응결을 강화하기 위해서 광범위하게 사용될 수 있다. 충돌 또는 접촉의 횟수에 의해서 제한된 응결의 조건을 가진 낮은 탁도수의 조건에서 flocc 부피를 증가시킬 수 있는 금속 응집제, 충돌 기회의 증대 그리고 침전할 수 있는 flocc의 생성으로부터 침전물이 빠르게 형성될 수 있다. AWWA 보고서 (1989)에 따르면, sweep coagulation 조건의 수처리 현장에서, 물에 금속용해도 3~4배 이상의 양으로 과포화되어 있는 금속 수산화 침전물은 1~7초 내에 매우 빠른 침전물을 형성한다. Tang과 Stumm(1987b)에 의하면 금속 수산화물의 침전은 동역학에 의한 enmesh colloid 로서 이러한 응집방법은 낮은 농도의 콜로이드를 가진 물에서만 가능하다 ($N < 10^8 \text{ cm}^{-3}$).

2.3 안료 공장에서 발생하는 폐기물

안료 제조 공장에서 발생되고 있는 폐기물로는 지정 폐기물인 폐산류와 일반폐기물인 폐수 처리 오니(슬러지 용출 시험(환경오염 공정 시험법, 폐기물 편)에 의해 일반 폐기물로 판정됨.)가 있다. 이 중, 폐산류로는 폐황산과 폐염산, 폐염화알루미늄 용액이 있어, 폐황산과 폐염산은 중화제로서 재활용되어지고 있으나, 폐염화알루미늄 용액에 대한 재활용의 방안은 미비한 상태로 있다.

폐염화알루미늄 용액은 동-Phthalocyanine계 안료 제조공정에서 배출되는 데, 동-Phthalocyanine계 안료는 1934년 Linstead에 의해 처음으로 합성되어 명명되고 분자구조가 결정됨으로서 발전적 기초가 되었다 (Linstead et al., 1934; 박, 1981).

동-Phthalocyanine류는 청녹색계의 유기 안료로서 우수한 성질과 용도 때문에 각 분야에 걸쳐 이상적인 안료로 각광을 받고 있으며 그 생산량도 증가하고

있다. 동-Phthalocyanine의 용도는 전 분야에 걸쳐 다양하고, 폭 넓게 쓰이며 특히, 최근에는 특이한 화학구조에 기초를 둔 특성을 이용하여 산화촉매, 반도체, 전자사진, 동-Phthalocyanine의 중합체, 윤활제등에 이용되고 있으며, 동-Phthalocyanine의 종류를 Table 2.2에 나타내었으며, 동-Phthalocyanine의 생산공정을 보면 다음과 같다.

Table 2.2 Classification of phthalocyanine

C.I.Pigment	C.I. No.	Contents	Structure
Blue 16	74100	Nonmetallic phthalocyanine blue	I
-	74120	Nonmetallic polychlorocyanine green	II
Blue 15	74160	Cu phthalocyanine blue (α type)	III
15 : 1	74160	" (α type)	
15 : 2	74160	" (α type)	
15 : 3	74160	" (β type)	
15 : 4	74160	" (β type)	
15 : 5	74160	" (γ type)	
Blue 15 : 1	74250	Cu phthalocyanine blue (monochloro)	IV
15 : 2	74250	" (")	
Blue 17	74180(디)	Barium salt of Cu phthalocyanine blue (sulfonated)	V
	74200(트리)	"	
Green 7	74260	Cu phthalocyanine blue (polychloro)	VI
36	74265	" (polychloro)	
37	74255	" (polychloro)	
38	-	" (polychlorobromo)	
-	-	" (polybromo)	
		Metalic phthalocyanine except copper Ionic bond : Li, Na, K, Ca, Ba, Cd, Hg Covalent bond : (stable) : Ni, Co, Fe, Zn, Al, Pt, Vd (moderate) : Ti, Si (nonstable) : Sn, Pb, Mn, Be, Mg	

- 1) 합성공정 (여기서 얻어진 것을 Crude라 함)
- 2) 안료화 공정 (1 차 입자의 제어)
- 3) 후처리 적성 개량 공정 (2 차 입자의 제어)

보통 합성법으로 얻어진 Crude는 침상 결정으로 착색력이 낮고 선명하지 못하며, 그대로는 안료로 쓰이지 못한다. 이것을 물리적 또는 물리화학적 방법을 써서 1차 입자로 미세화합으로서 착색력과 선명도를 부여하는 동시에 결정형도 사용목적에 따라 적당하게 바꾸는 공정이 요구되는데 이 공정을 안료화 공정(Pigmentation)이라 한다. 이 때, 결정의 크기, 형태, 분포, 표면의 성질 및 결정형을 조정하는 것으로 용도 적성에 만족되게 후처리 공정을 동반한다(박, 1981).

본 연구에서 사용하는 안료제조공정에서는 고염소화 동-Phthalocyanine으로 이것은 녹색의 동-Phthalocyanine이다. 청색과 더불어 그 용도 면에서도 중요한 위치에 있는 것이다. 이는 보통 무수 염화알루미늄과 염화제 2철을 촉매로 하여 동-Phthalocyanine에 염소 가스를 주입하여 염소화(Chlorination)하는 방법으로 무수 염화알루미늄과 동-Phthalocyanine Blue Crude를 반응기에 투입하여 장시간 염소 가스 반응시켜 안료생성 후 일정량의 물에 의한 수세 후 여과한다. 이 공정에서의 여과액은 pH가 1 미만(원액)인 폐산으로 배출되며, 여과액 내에는 동-Phthalocyanine계의 구리가 다량 함유되어 있으며, 촉매제로 사용된 염화알루미늄과 염화 제2철이 그대로 배출되고 있다. 배출되는 여과액 내에는 촉매제로 사용된 염화알루미늄이 염화 제2철에 비해 다량 함유가 되어 있으므로, 이 용액을 폐산중 폐염화알루미늄 용액이라 칭한다. 그리고 이의 폐염화알루미늄 용액에 대한 수처리용의 무기 응집제로서 사용에 관한 연구는 한(1996)과 한 등(1997)에 의해 수행이 된 바가 있다.

2.4 일반적으로 사용되고 있는 무기 응집제의 종류

흔히 사용되고 있는 무기 응집제의 종류로는 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 황산 제1철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 황산 제2철($[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_2$), 염화 제2철($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 폴리염화알루미늄(Polyaluminium Chloride, PAC), 폴리황산알루미늄(Polyaluminium Sulfate, PAS)로 알루미늄염계와 철염계로서 나눌 수가 있다(신, 1985; 반번웅; 정출철부, 1980; 중염진회부, 1976)

2.5 금속의 이온화 경향

금속의 화학적 성질은 이온화 경향과 밀접한 관계가 있으므로 이온화 경향이 큰 금속은 반응성이 풍부하다고 할 수가 있다. 따라서, 이온화 경향이 큰 금속을 이온화 경향이 작은 금속의 이온 용액 속에 담구면 이온화 경향이 큰 금속은 녹아 이온이 되고 이온화 경향이 작은 금속의 이온은 금속으로부터 석출된다. Table 2.3은 금속의 이온화 경향을 나타낸 것이며, Table 2.4에서는 이온화 경향과 금속의 화학적 성질을 나타내고 있다(삼양사).

Table 2.3 Ionization tendency of metals

(Strong) Li > Cs > K > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Be > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Cd > Co > Ni > Sn > Pb > (H) > Sb > Cu > Hg > Ag > Pt > Au (Weak)

Table 2.4. Ionization tendency and the chemical characteristics of metals

Ionization tendency	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Reaction with oxygen in the air	Easily			Gradually						None					
Reaction with water	Low temp.			High temp.			None								
Reaction with acid	All kinds of acids										Oxidative acid		Aqua regia		

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 재료

3.1.1 폐염화알루미늄용액

안료제조공장에서의 제품 제조시 촉매반응후 배출되는 폐염화알루미늄 용액은 유리 용기를 이용하여 채취되고 실험실 상온(15 ~ 25 °C)에서 보관하여 사용하였다.

3.1.2 알루미늄 Scrap

알루미늄 Scrap은 알루미늄 샷시의 조각을 수집하여 절단기로서 일정크기로 절단 후 사용하였다. Table 3.1은 KS규격(한국공업표준협회)에 제시되어 있는 알루미늄 Scrap의 조성을 나타낸 것이다.

Table 3.1 Composition of Aluminum scrap.

(Unit : %)

Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
< 0.04	< 0.20	< 0.25	< 0.03	< 0.03	< 0.04	< 0.03	> 99.70
< 0.05	< 0.25	< 0.40	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.03	> 99.50

3.1.3 폐염화알루미늄 응집제를 이용한 Al(III)계 무기고분자 응집제 제조 장치

Al(III)계 무기고분자 응집제를 제조하기 위한 실험장치로는 아크릴 재질을 이용한 1.2ℓ 용량의 batch 형태의 반응기를 제작하였다. 그리고 응집제 제조에 있어서 온도에 따른 Al(III)종의 변화를 최소화하기 위하여 이중벽의 jacket을 설치하여 자동 온도조절 장치가 설치된 water-bath를 이용하여 반응기내의 온도를

일정하게 유지하였다. 또한 응집제 제조에 있어 공기와의 접촉을 최소화하도록 하였으며, 응집제 제조 용기 내부 벽면에 4개의 baffle을 부착하여 혼합 효과를 높일 수 있도록 하였다. 응집제 제조장치의 상부 덮개에 5개의 구멍을 두었으며, 온도계, pH-Meter, 염기의 주입관, N₂ 가스 주입관 및 혼합장치를 삽입하였다. 측정되는 pH는 염기가 첨가되는 일정시간 간격으로 자동 프린터에 의해 기록되었으며, 주입되는 N₂ 가스는 용액으로부터 CO₂와 O₂에 대한 pH의 영향을 최소화하였다. N₂ 가스는 고순도 (99.998%)로서 물에 포화시켜 유리관을 통해 제조장치 내부 및 염기에 각각 주입하였다. 염기 주입관의 tip은 지름이 ≤0.15mm로서 투입하는 동안 알루미늄용액이 관 내부로의 확산되어 알루미늄 가수분해 침전물의 형성을 방지하기 위하여 최소화하였다. 적정에 사용된 염기로는 0.1N NaOH로서 100ml 용량의 아크릴 용기에 저장하여 peristaltic pump로서 반응기에 정량으로 주입하였다. 혼합장치는 motor의 회전에 의한 혼합의 영향을 살펴보기 위하여 motor의 회전수를 조절할 수 있는 변속 motor에 의해 운전되었다. 이상과 같은 Al(III)계 무기응집제 제조장치의 전체적인 구성도를 Fig. 3.1에 나타내었다.

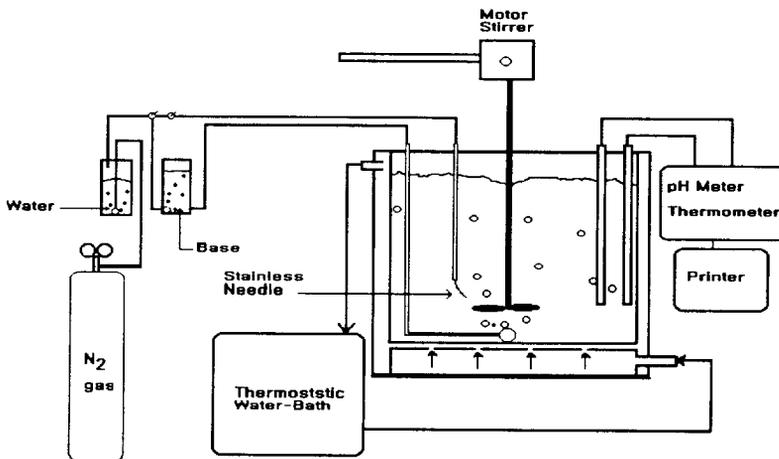


Fig. 3.1 Experimental apparatus for the preparation of inorganic polymeric coagulants.

3.2 실험 방법

3.2.1 응집제의 특성분석

제조한 Al(III)계 무기고분자 응집제에 대하여 함유되어 있는 가수분해 성분에 대한 특성실험은 착화합제와의 반응율에 기초로 한 Ferron분석법을 통하여 실시하였다.

Ferron 분석법에 있어서 Ferron 시약과 Al(III)종과의 반응은 (1) monomeric Al(III)종은 Ferron 시약과의 반응이 빨리 이루어져 반응 즉시 흡광도가 일정하게 되며 (2) polymeric Al(III)종은 Ferron시약과 반응시간 동안 일정한 반응속도로 반응하여 평형에 이르면 일정한 흡광도를 유지하게 된다. (3) precipitate Al(III)종은 ferron 시약과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하여 제조한 응집제에 대한 특성실험을 하였다. 그리고 제조한 응집제에 대한 특성실험에서의 Al(III) 표준용액으로는 Al(III) 화학분석용의 시약으로서 이온상의 Al(III)종만을 함유하고 있어 표준용액에 함유되어 있는 Al(III)종은 모두 monomeric Al(III)종으로만 구성된 것으로 판단하여, 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석 [75 μ g Al (최대 25ml) 이하]하여 사용하였다.

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 순수를 가하여 1 ℓ 로 하였다. 이때 Ferron 시약의 농도는 1.45×10^{-4} M이며, 조제한 발색시약의 안정을 위해 조제 후 5~7일 동안 숙성하여 사용하였다.

제조된 응집제와 조제한 발색시약을 이용한 응집제의 특성실험 절차는 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 ml를 순수에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준다. 30초 이후에 1cm 석영 cell을 사용하여 370 nm에서 흡광도를 측정한다.

총알루미늄의 측정은 ICP [Inductively coupled plasma, Thermo JARREL ASH(ICAP 61E-Trace Analyzer)]를 사용하였고, monomeric Al(III)종은 반응 30초 후의 흡광도 수치로서 예측하여 정량화하였으며, 응집제내의 Al(III)종과 Ferron 시약과의 총반응시간은 Al-Ferron 착화합물 생성이 완료되어 흡광도의 변화가 없는 120분으로 하였다.

3.3.2 응집실험

응집제에 대한 응집실험은 6 개의 교반장치로 나누어진 표준 Jar-test 실험 장치를 사용하였다. Paddle과 shaft는 스테인레스강으로 만들어졌으며 paddle(two-plate blade로써)의 크기는 $2.54^W \times 7.6^L$ cm 이었다. 교반장치에는 tachometer가 부착되어 원하는 회전수를 조절하여 각 실험에 사용하였다.

Table 3.2 Composition of coagulant

Coagulant	Al ₂ O ₃	Al conc.	pH
PAC	10 %	52,941 mg/l	> 3.0 (after 100 times dilution)*
Alum	8 %	42,353 mg/l	> 3.0 (after 50 times dilution)*
AlCl ₃	9 %	47,647 mg/l	> 3.0 (after 100 times dilution)*
Poly-AlCl ₃	9 %	47,647 mg/l	> 3.5 (after 100 times dilution)*

* This pH measurement was followed by KS standard methods.

또한 응집실험에 사용된 응집제로서는 Table 3.2에 나타낸 바와 같이 알루미늄조각을 이용하여 재활용된 무기응집제(이하 $AlCl_3$ 용액이라 칭함.)와 $AlCl_3$ 용액을 고분자화한 응집제(이하 poly- $AlCl_3$ 용액이라 칭함.) 및 보편적으로 무기응집제로서 각 수처리장에서 사용되고 있는 Alum과 PAC를 이용하여 Jar-test를 통한 poly- $AlCl_3$ 용액의 응집 제거효율을 평가하였다. 이에 대한 응집실험에서 사용된 응집제의 조성은 Table 3.2와 같다.

Jar-test에 의한 응집실험에 있어서의 응집제 주입량은 500 mg/l, 800 mg/l, 1,000 mg/l, 1,200 mg/l 및 1,500 mg/l(각 응집제로써)로 각 응집제별 주입량에 따른 응집특성을 살펴보았으며, 적정 주입량에 따른 pH 적용범위를 살펴보기 위하여 응집제를 투입 후 pH를 5, 6, 7, 8 및 9로 조절하여 실험하였다. pH 조절은 1 N H_2SO_4 와 1 N NaOH 용액을 이용하였다.

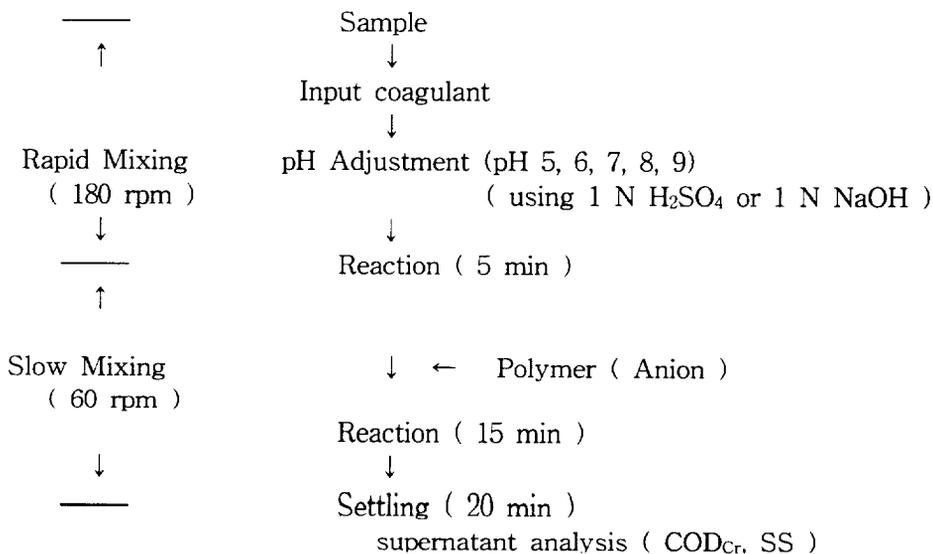


Fig. 3.2 Procedure of Jar-test.

본 연구에서 행한 Jar-test 조건은 Fig. 3.2에 나타내었으며, 응집제를 주입한 상태에서 원하는 pH를 맞추고 5 분간 급속교반(180 rpm), 고분자 응집제(Anion 계)를 1 ppm(고분자 응집제로서, 0.1 % 용액 사용시는 용액으로서 1,000 ppm 을 투입)을 투입하여 15 분간 완속교반(60 rpm) 후 20 분간 정치, 응결입자를 침전시킨 후 수면으로부터 3 분의 1 (수면으로부터 약 3 cm)되는 지점에서 siphon을 사용하여 약 100 ml씩 채수하여 SS 및 COD_{Cr} 농도를 측정하여 각 조건에서 응집과 침전에 의한 제거효율을 비교하였다.

3.3 폐수 종류 및 성상

본 연구에 사용된 폐수는 염색폐수, 피혁폐수, 화학폐수의 3종류를 선택·채취하여 실험실로 수송하여 4 °C의 냉장실에 보관하면서 실험하였다. 폐수에 대한 성상은 Table 3.3과 같다.

Table 3.3 Characteristics of the wastewaters for the experiment.

Type of wastewater	SS (mg/l)		COD _{Cr} * (mg/l)		COD _{Mn} ** (mg/l)		Remarks
	TSS	VSS	Total	Soluble	Total	Soluble	
Dye	36	34	2,497	2,376	421	328	
Leather	3,640	2,420	5,130	2,496	1,136	1,016	
Chemical	1,240	480	3,468	2,761	705	685	

* COD_{Cr} : COD by dechromate open reflux method

** COD_{Mn} : COD by potassium permanganate method

3.4 분석방법

발생되는 폐수의 원수와 응집제를 사용한 응집실험에서의 처리수에 대하여 COD_{Cr}, COD_{Mn}, SS를 측정하였다. 이에 대한 각각의 분석방법은 Table. 3.3과 같으며, COD_{Cr}과 SS는 Standard methods, COD_{Mn}은 수질오염공정시험법에 의하여 분석되었다. 또한 폐염화알루미늄 용액, AlCl₃, 및 Poly-AlCl₃ 응집제에 대한 함유된 중금속에 대한 분석은 Table 3.4에 나타낸 ICP를 이용하여 분석하였다.

Table 3.4 Analysis methods and instrument

Item	Unit	Analysis method or Instrument
pH		pH Electrode (Orion, 420A)
COD _{Cr}	mg/ℓ	Standard method
COD _{Mn}	mg/ℓ	수질환경공정시험법
SS	mg/ℓ	Standard method
Heavy-Metal	mg/ℓ	ICP [Inductively coupled plasma, Thermo JARREL ASH(ICAP 61E-Trace Analyzer)]

IV. 결과 및 고찰

4.1 AlCl₃ 용액내의 구리 제거 특성

안료 제조 공정에서 배출되는 폐염화알루미늄 용액중에 다량 함유된 구리를 제거시키기 위하여 알루미늄 샷시 조각을 폐염화알루미늄 용액에 담구어 금속의 이온화 경향 차이를 이용하여 치환반응으로 폐 염화알루미늄 용액내의 구리성분을 석출하여 제거함과 동시에 알루미늄 농도가 높아진 AlCl₃ 용액에 대한 중금속 함유량의 분석 결과를 Fig. 4.1에 나타내었다.

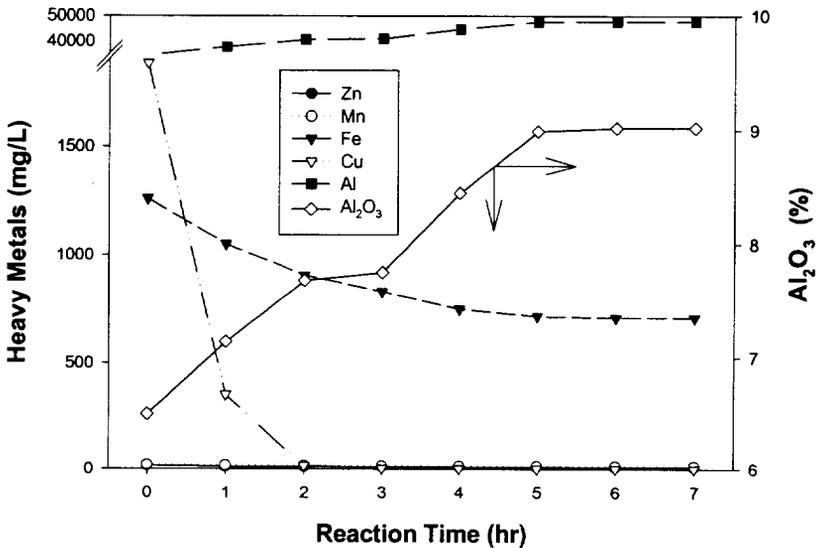


Fig. 4.1 Variations of heavy metal concentration with the reaction time.

Fig. 4.1에 나타난 바와 같이 폐염화알루미늄 용액중의 구리 함량은 1,883 mg/l이었으며, 아연, 망간, 철 및 알루미늄 함량은 각각 16 mg/l, 19.4 mg/l, 1,260 mg/l 및 34,412 mg/l로 측정되어 구리, 철 및 알루미늄의 농도가 높게 나타났다. 알루미늄 조각내 함유된 중금속 함량을 측정하기 위하여 염산(35

%) 용액에 알루미늄 조각 60 g을 5 시간 용해하여 중금속 함량을 측정한 결과 아연, 망간 및 철의 농도값은 각각 5.6, 1.1 및 47.0 mg/l였고 구리 및 알루미늄 농도값은 각각 2.7 및 5,810 mg/l로 나타났다. 알루미늄 조각을 넣어 구리를 제거한 $AlCl_3$ 용액내 구리 농도는 반응시간 1 시간에서 353.7 mg/l의 농도로 나타나 81.2 %의 제거효율을 보였으며, 반응 2 시간에서 16.1 mg/l로 급격한 감소현상을 보여 99.1 %의 제거효율을 나타내었고, 반응 5 시간에서 제거효율 99.94 %인 1.2 mg/l의 농도를 보였다. 따라서 반응시간의 증가에 따라 $AlCl_3$ 용액내 구리 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 이에 따라 폐염화알루미늄 용액내에 함유된 구리를 제거하기 위하여 알루미늄 조각을 넣을 경우 구리 제거에 효과적인 것으로 판단된다. 또한 알루미늄이 구리와 치환되는 결과로 $AlCl_3$ 용액 알루미늄 농도가 증가함에 따라 Al_2O_3 농도도 높게 나타났다. 이는 금속의 이온화 경향차에 의한 알루미늄이 용해되어 나타나는 것으로 판단되며, 5시간 이후의 알루미늄 및 구리의 농도가 일정하게 나타남에 따라 $AlCl_3$ 용액의 반응시간을 5 시간으로 하였다. 이에 따라 폐염화알루미늄용액내에 알루미늄 조각을 넣어 반응시킬 경우 구리제거는 물론 높은 Al_2O_3 를 함유하는 재활용이 가능한 $AlCl_3$ 용액의 응집제를 얻을 수 있을 수 있었다. 이와 같은 결과는 한(1996) 및 한 등(1997)에 의한 연구결과와 유사하게 나타났다.

4.2. Poly- $AlCl_3$ 응집제의 화학적 특성

제조한 Poly- $AlCl_3$ 응집제에 대한 특성분석에 있어서 응집제에 함유되어 있는 Al(III)종들에 대한 Ferron 분석방법은 Smith (1971) 및 Smith와 Hem (1972)이 제시한 바와 같이 monomeric Al(III)종과 Ferron 시약이 즉시 반응한다는 가정하에 흡광도 370nm에서 Al(III)-Ferron의 반응시간에 따라 나타나는 흡광도 수치로서 monomeric Al(III)종과 polymeric Al(III)종을 구분하였다.

30초 반응시간에서의 흡광도 값을 monomeric Al(III)종으로서 Al_a 로, 120 분까지의 반응에 관련된 흡광도 값으로서 polymeric Al(III)종을 Al_b 로 나타내었으며, 그리고 이 후의 매우 느린 반응이 나타나는 경우에 있어서 화학종을 precipitate Al(III)을 Al_c 종으로서 나타내었다. 따라서 polymeric Al(III)종은 30초에서 120분까지 반응에서의 흡광도 차이를 이용하여 구할 수가 있다.

이와 같은 Al-Ferron 반응을 이용하여, 염기 첨가에 따른 Poly- $AlCl_3$ 응집체의 제조조건을 도출하기 위하여 PACl 응집체의 제조에 있어서 염기 첨가율을 달리 하여 제조한 Poly- $AlCl_3$ 응집체에 함유되어 있는 Al(III)종의 분포를 Fig. 4.2에 나타내었다.

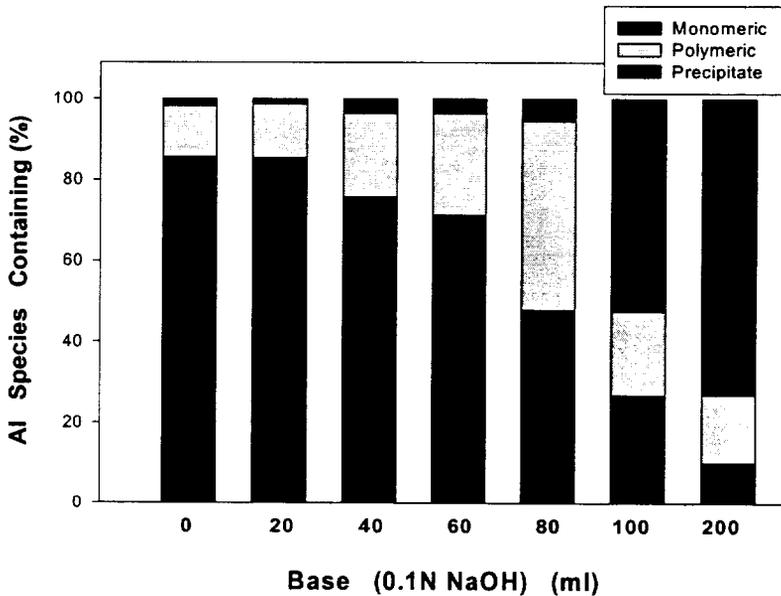


Fig. 4.2 Distribution of Al(III) species of Poly- $AlCl_3$ under base (NaOH) dosage rates.

Fig. 4.2에 나타난 바와 같이 염기 주입량의 증가에 따라 monomeric Al(III)종이 감소하고 polymeric Al(III)종은 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 염기 주입량 80ml의 경우에서 약 47%로 polymeric Al(III)종을 가장 많이 함

유하는 것으로 나타났으며 염기 주입량 100ml에서는 polymeric Al(III)종이 감소하고 precipitate Al(III)종이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 염기주입에 따른 polymeric Al(III)종이 precipitate Al(III)종으로 전이됨에 따른 것으로 생각된다. 또한 AlCl₃ 용액내에 함유되어 있는 Fe(III)종에 의하여 빠른 가수분해가 진행됨에 따라 빠른 속도로 precipitate 종으로의 전이가 이루어져 나타나는 것으로 생각된다. 염기의 주입량에 따른 응집제의 제조결과 polymeric Al(III)종을 가장 많이 함유하고 있는 응집제로서 염기주입량 80ml의 Poly-AlCl₃ 응집제를 도출할 수 있었다.

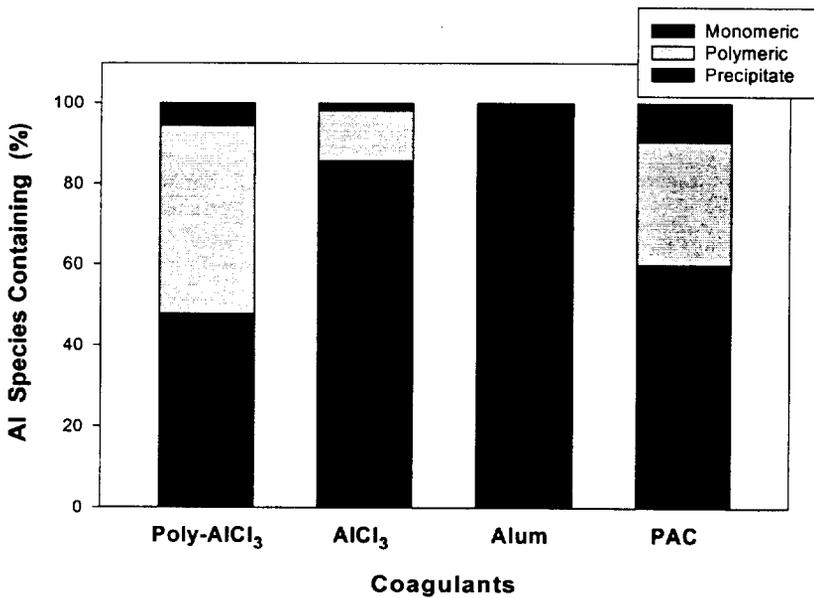


Fig. 4.3 Distribution of Al(III) species for Poly-AlCl₃, AlCl₃, Alum, and PAC.

그리고 흔히 수처리 현장에서 사용되고 있는 Al(III)계 응집제로 Alum과 PAC를 선택하여 재활용된 응집제 (AlCl₃와 Poly-AlCl₃)의 함유된 Al(III)종에 대한 비교를 Fig. 4.3에 나타내었다. Fig. 4.3에 나타난 바와 같이 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(III)종이 약 47%로 가

장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이는 수처리 현장에서 고분자 무기응집제로서 사용되고 있는 PAC의 경우 보다 다소 높은 polymeric 종을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 또한 Alum의 경우에 있어서는 polymeric 종은 나타나지 않았으며, 대부분이 monomeric Al(III)종인 것으로 나타났다. 또한 구리를 제거하여 재활용된 AlCl₃ 응집제의 경우 함유되어 있는 polymeric Al(III)종은 약 12% 정도로 나타났으며, 이에 염기를 주입하여 고분자화한 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우 약 47%로 나타나 AlCl₃ 응집제에 염기를 주입함에 따라 응집제내에서의 고분자로의 가수분해가 진행됨을 알 수가 있었다. 이에 따라 AlCl₃ 응집제에 염기를 주입함에 따라 응집제내에서의 고분자로의 가수분해가 진행됨으로 인하여 보다 응집제내의 고분자종에 대한 응집의 고효율을 지닌 응집제 제조가 가능하다고 생각된다.

4.3 Poly-AlCl₃ 응집제의 응집효율 특성

재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 응집특성을 살펴보기 위하여 수처리 현장에서 흔히 사용되고 있는 Al(III)계 응집제인 Alum과 PAC를 선정하여 응집특성을 서로 비교하였다. 이에 사용된 응집제에 대하여 함유되어 있는 Al(III)종의 분포는 앞의 Fig. 4.3과 같다. 또한 실험에 사용된 응집제의 응집특성을 살펴보기 위하여 사용된 폐수는 염색, 피혁 그리고 화학공정의 폐수를 선택하여 응집실험에 사용되었다.

4.3.1 pH에 따른 응집특성

염색, 피혁 그리고 화학공정의 3종류 폐수에 대한 응집실험에 있어서 응집제별 pH의 영향을 살펴보기 위하여 응집제의 주입량을 1,000 mg/l로 동일하게 주입하고, pH를 5~9의 범위에 대하여 각 pH에 따른 응집특성의 실험을 실시하였다.

먼저 Fig. 4.4, 4.5, 4.6은 3종류 폐수에 대한 COD_{Cr}의 제거정도를 나타낸 것이다. 염색폐수의 경우에는 응집실험에서 사용된 4종류의 응집제 모두 pH 8.0 부근에서 가장 좋은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내었으며, 나머지 피혁폐수와

화학공정 폐수의 경우에는 pH에 따른 COD_{Cr} 제거정도에 대한 다소의 차이를 나타내었지만 대체적으로 pH 7.0 부근에서 다소 나은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내었다. 이에 따라 Fig. 4.4, 4.5, 4.6에서 나타난 바와 같이 3종류의 폐수에 대한 pH에 따른 COD_{Cr} 제거정도는 주로 중성 (pH 7.0~8.0) 부근에서 제거가 잘 이루어짐을 알 수가 있었다.

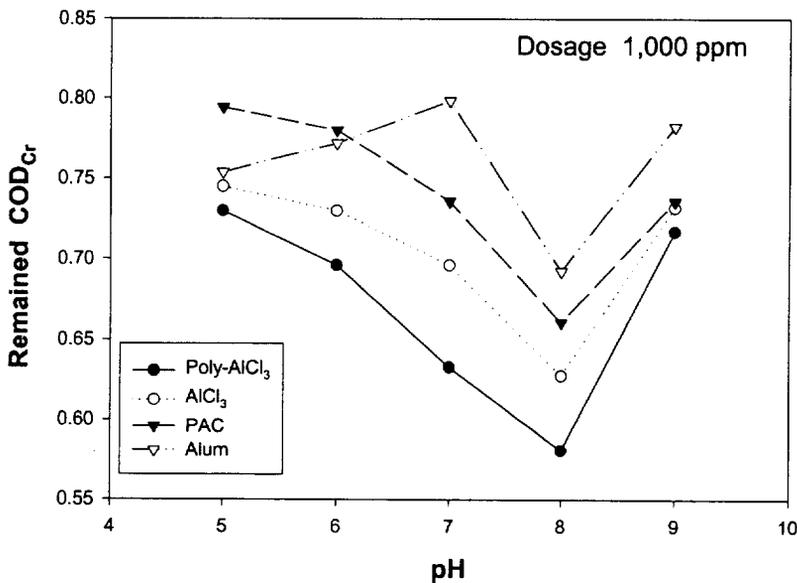


Fig. 4.4 Effect of coagulation pH on COD_{Cr} removal with $AlCl_3$, Poly- $AlCl_3$, Alum, and PAC for dye wastewater.

그리고 응집실험에서 사용된 응집제의 종류에 있어서는 폐수의 종류에 관계없이 재활용된 Poly- $AlCl_3$ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 Poly- $AlCl_3$ 응집제내에 함유되어 있는 polymeric $Al(III)$ 에 따른 높은 전하중화 능력 및 흡착능을 유지하고 있기 때문이며, 또한 함유하고 있는 $Fe(III)$ 종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly- $AlCl_3$ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내는 것으로 생각된다.

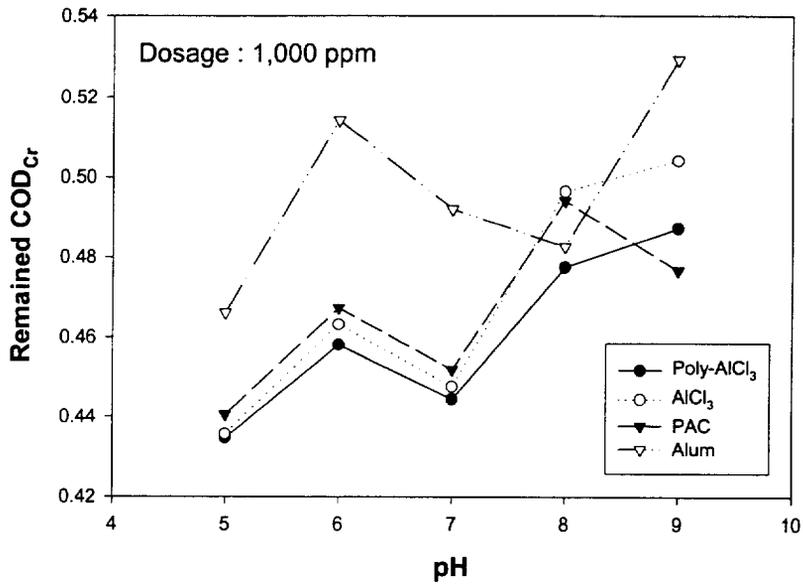


Fig. 4.5 Effect of coagulation pH on COD_{Cr} removal with AlCl_3 , Poly- AlCl_3 , Alum, and PAC for leather wastewater.

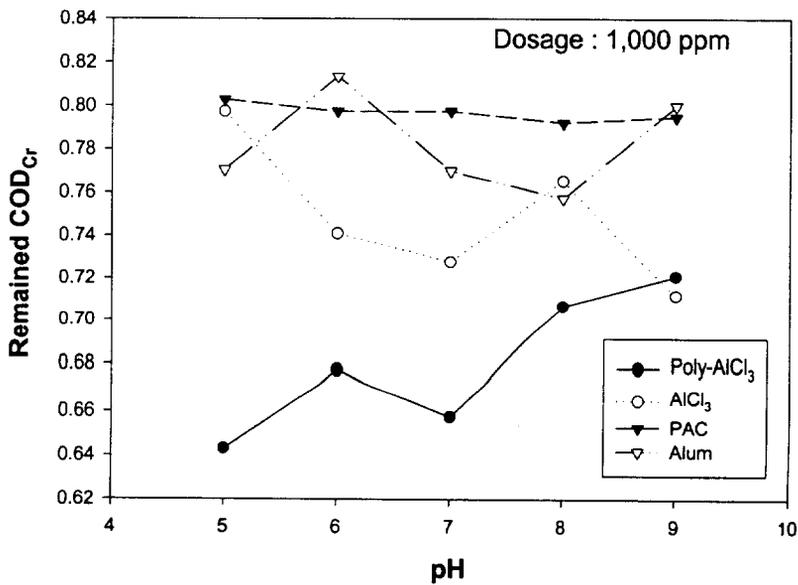


Fig. 4.6 Effect of coagulation pH on COD_{Cr} removal with AlCl_3 , Poly- AlCl_3 , Alum, and PAC for chemical process wastewater.

Fig. 4.7, 4.8, 4.9는 3종류 폐수에 대한 응집제별 pH에 따른 SS의 제거정도를 나타낸 것으로서, SS의 경우에 있어서는 4종류 응집제 모두 응집실험의 모든 pH 범위에 걸쳐 90% 이상의 높은 제거정도를 나타내었다. 그리고 COD_{Cr}의 경우에서와 같이 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제 경우에 있어서 가장 나은 SS 제거정도를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 Poly-AlCl₃ 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(III)에 따른 높은

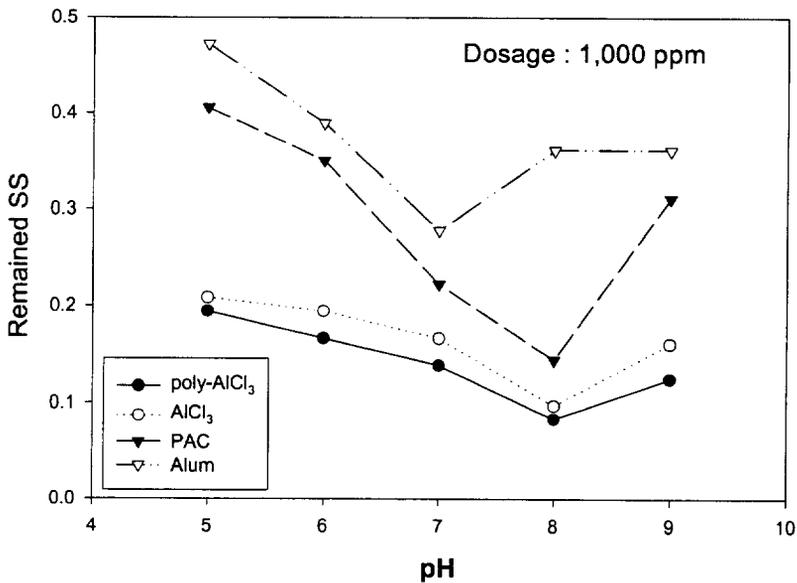


Fig. 4.7 Effect of coagulation pH on SS removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for dye wastewater.

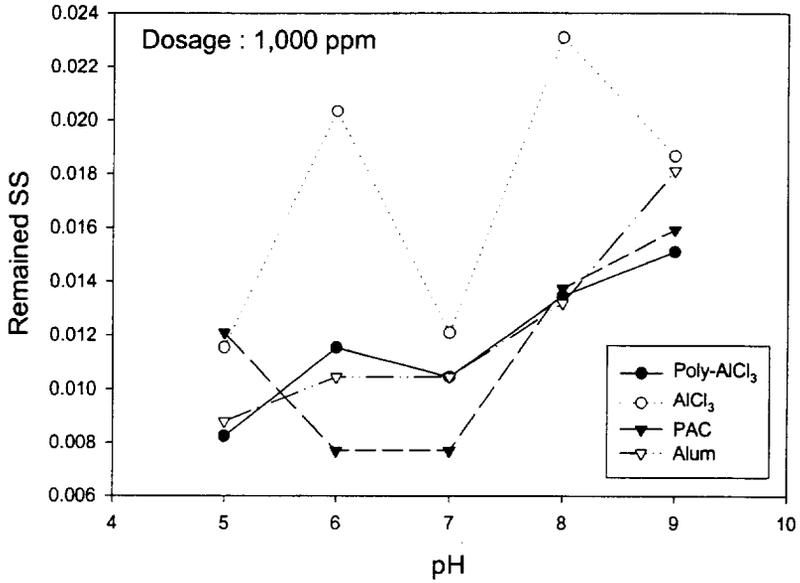


Fig. 4.8 Effect of coagulation pH on SS removal with AlCl_3 , Poly- AlCl_3 , Alum, and PAC for leather wastewater.

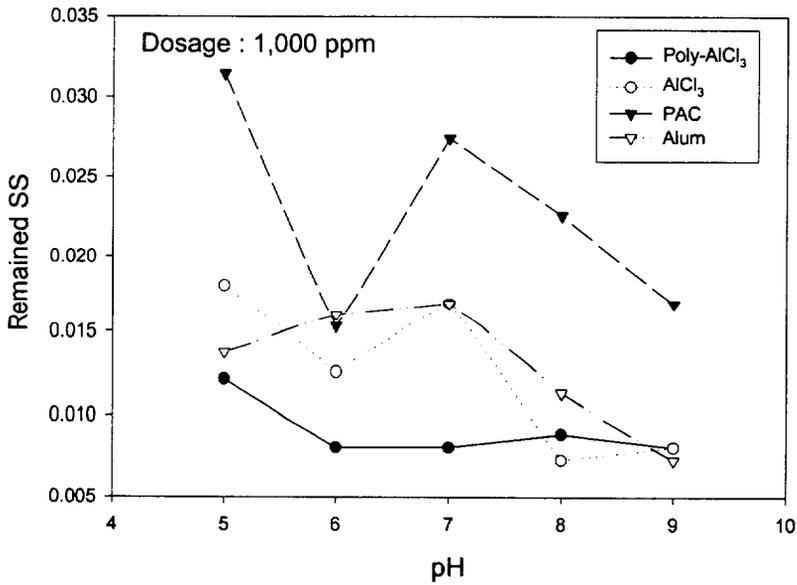


Fig. 4.9 Effect of coagulation pH on SS removal with AlCl_3 , Poly- AlCl_3 , Alum, and PAC for chemical process wastewater.

전하중화 능력 및 흡착능을 유지하고 있기 때문이며, 또한 함유하고 있는 Fe(Ⅲ)종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 SS 제거정도를 나타내는 것으로 생각된다.

4.3.2 응집제 주입량에 따른 응집특성

4.3.1의 pH에 따른 응집특성에서 도출된 응집 pH를 선정하여 응집제 주입량에 따른 응집특성을 살펴보았다. 먼저 Fig. 4.10, 4.11, 4.12는 적정 응집 pH에 대하여 응집제 주입량에 따른 COD_{Cr} 제거정도를 나타낸 것으로서 3종류의 폐수에 대하여 응집제 주입량의 증가에 따라 COD_{Cr} 제거정도는 높게 나타났다. 그리고 응집실험에서 사용된 응집제의 종류에 있어서는 폐수의 종류에 관계없이 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 Poly-AlCl₃ 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(Ⅲ)에 따른 높은 전하중화 능력 및 흡착능을 유지하고 있기 때문이며, 또한 함유하고 있는 Fe(Ⅲ)종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 COD_{Cr} 제거정도를 나타내는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 4.13, 4.14, 4.15는 응집실험에 있어 사용 응집제별 응집제 주입량에 따른 SS 제거정도를 나타낸 것으로서 3종류의 폐수에 대하여 응집제 주입량의 증가에 따라 SS 제거정도는 높게 나타났다. 그리고 응집실험에서 사용된 응집제의 종류에 있어서는 폐수의 종류에 관계없이 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 SS 제거정도를 나타내는 것으로 나타났다. 이는 Poly-AlCl₃ 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(Ⅲ)에 따른 높은 전하중화 능력 및 흡착능을 유지하고 있기 때문이며, 또한 함유하고 있는 Fe(Ⅲ)종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly-AlCl₃ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 SS 제거정도를 나타내는 것으로 생각된다.

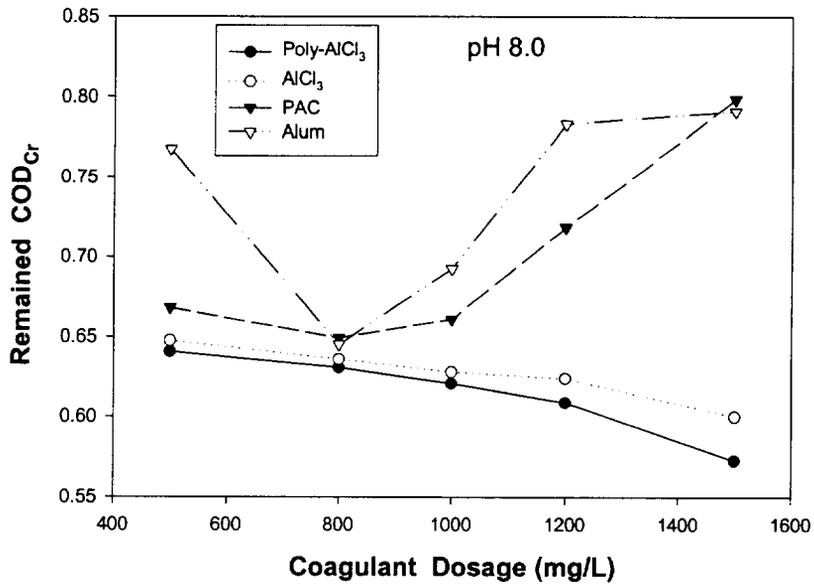


Fig. 4.10 Effect of coagulant dosage on COD_{Cr} removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for dye wastewater.

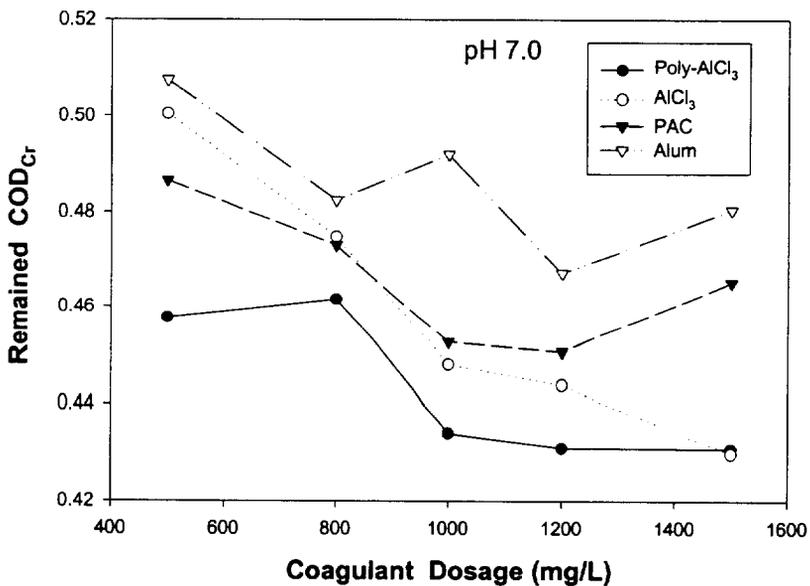


Fig. 4.11 Effect of coagulant dosage on COD_{Cr} removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for leather wastewater.

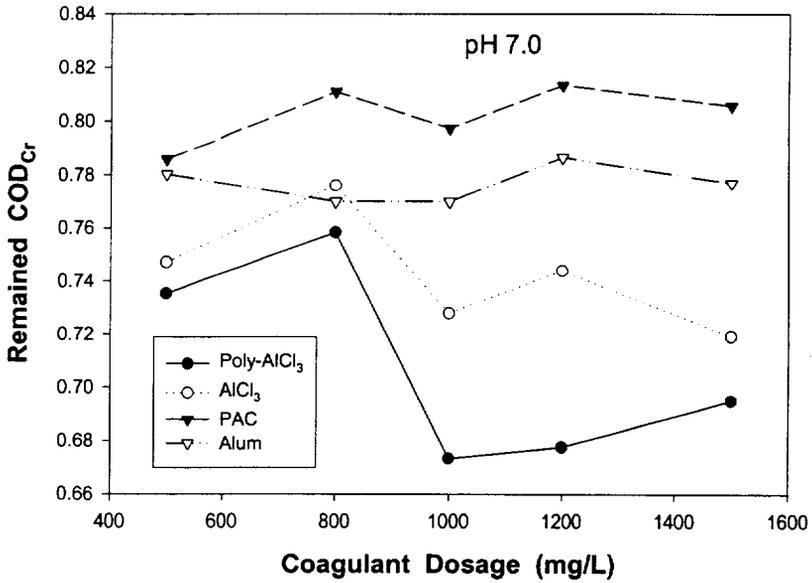


Fig. 4.12 Effect of coagulant dosage on COD_{Cr} removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for chemical process wastewater.

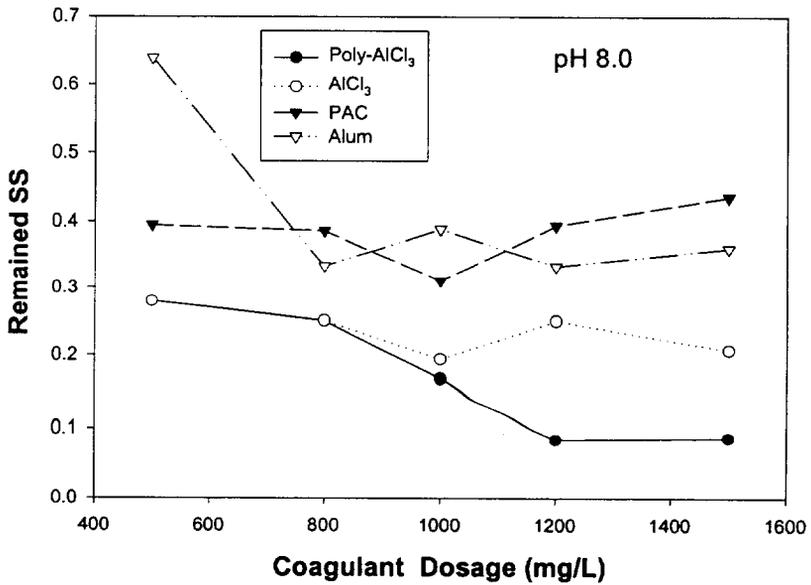


Fig. 4.13 Effect of coagulant dosage on SS removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for dye wastewater.

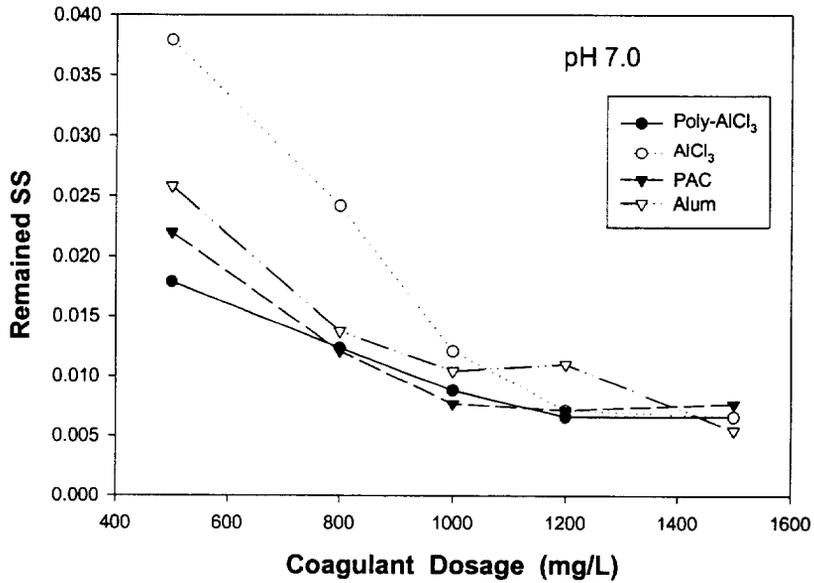


Fig. 4.14 Effect of coagulant dosage on SS removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for leather wastewater.

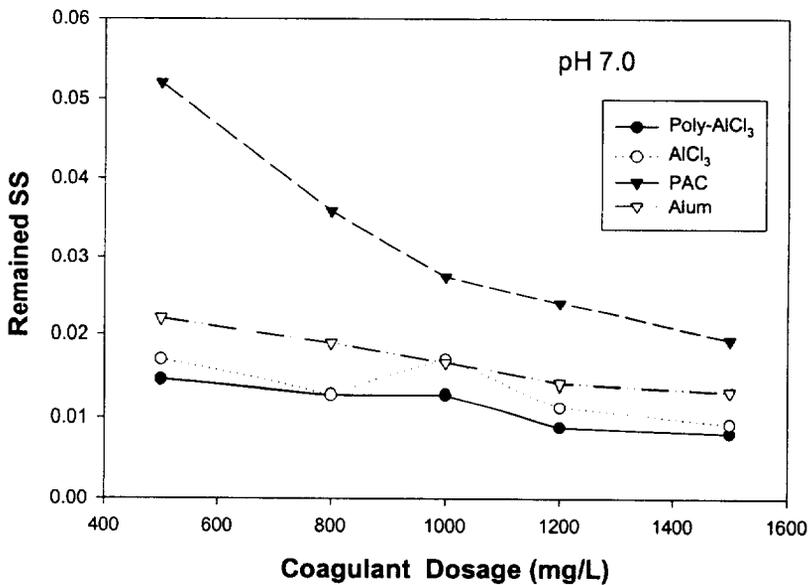


Fig. 4.15 Effect of coagulant dosage on SS removal with AlCl₃, Poly-AlCl₃, Alum, and PAC for chemical process wastewater.

V. 결 론

안료제조 공정에서 배출되는 폐염화알루미늄 용액을 재활용하여 가수분해를 이용한 무기 고분자 알루미늄 응집제를 제조하고 수처리 공정에 적용하여 보고자 하였다. 이에 대해서 폐염화 알루미늄 용액에 함유된 구리성분의 제거특성을 평가하고, 재활용 염화알루미늄 용액과 염기에 의한 무기 고분자 알루미늄 응집제를 제조하여, 현재 각 수처리 현장에서 널리 사용되고 있는 무기 응집제인 PAC 및 액체 황산알루미늄(Alum)을 선정하여 이들에 대하여 각각 Jar-test로 응집효율을 비교한 연구에서 다음과 같은 몇가지의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폐염화알루미늄용액내에 알루미늄 조각 60g을 넣어 5시간의 반응에서 구리제거는 물론 높은 Al_2O_3 를 함유하는 재활용이 가능한 $AlCl_3$ 용액의 응집제를 얻을 수 있을 수 있었다.
2. 염기의 주입량에 따른 무기고분자 응집제의 제조결과 염기주입량 80ml에서 polymeric Al(III)종을 약 47%로 가장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다.
3. 응집특성실험의 pH에 의한 영향에서는 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(III)에 따른 높은 전하중화 능력 및 흡착능과 함유하고 있는 Fe(III)종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly- $AlCl_3$ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은 COD_{Cr} 와 SS 제거정도를 나타내었다.
4. 응집특성실험의 응집제 주입량에 의한 영향에서는 pH에 의한 영향에서와 같이 응집제내에 함유되어 있는 polymeric Al(III)에 따른 높은 전하중화 능력 및 흡착능과 함유하고 있는 Fe(III)종에 의한 응집능력이 같이 이루어짐에 따라 재활용된 Poly- $AlCl_3$ 응집제의 경우에 있어서 가장 나은

COD_{Cr}와 SS 제거정도를 나타내었다.

5. AlCl₃ 응집제에 염기를 주입함에 따라 응집제내에서의 고분자로의 가수분해가 진행됨으로 인하여 응집제내에 함유되어 있는 고분자종에 의한 보다 나은 응집의 고효율을 지닌 Poly-AlCl₃ 응집제의 제조가 가능하다고 생각된다.

참고문헌

- 1) American Water Works Association, 1990, *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New-York.
- 2) Amirtharajah, A. and Mills, K.M., 1982, Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, 74:4:210-216.
- 3) Amirtharajah, A. and O'Melia C.R., 1990, Coagulation Process: Destabilization, Mixing, and Flocculation: In *Water Quality and Treatment*, 4th edition, McGraw-Hill.
- 4) APHA-AWWA-WPCF, 1998, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed.
- 5) Baes, C.F. and Mesmer, R.E., 1976, *The hydrolysis of cations*, John Wiley and Sons, New York.
- 6) Bertsch, P.M., 1987, Conditions for Al_13 polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 51, 825-828.
- 7) Bertsch, P.M., Layton, W.J., and Barnhisel, R.I., 1986b, Speciation of hydroxy-Al solution by wet chemical and aluminum ^{27}Al NMR methods, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 50, 1449-1454.
- 8) Bertsch, P.M., Thomas, G.W., and Barnhisel, R.I., 1986a, Characterization of hydroxy-Al solution by ^{27}Al NMR Spectroscopy, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 50, 825-830.
- 9) Black, A.P., 1965, Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers, *J. AWWA*, 57:12:1547.
- 10) Bottero, J.Y., Axelos, M., Tchuobar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J., and Fiessinger, F., 1987, Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al polymers, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 117, 47-57.
- 11) Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F., and Poirer, J.E., 1980, Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. of Phys. Chem.*, 84; 2933-2939.
- 12) Brosset, C., Biedermann, G., and Sillen, L., 1954, Studies of the hydrolysis of metal ions, XI-the aluminum ion, *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 1917.
- 13) Davenport, W.H., 1949, Determination of aluminum in the presence of iron, *Anal. Chem.*, 21: 710-711.
- 14) de Hek, H., Stol, R.J., and de Bruyn, P.L., 1978, Hydrolysis-precipitation

- studies of aluminum(III) solution, 3. The role of sulfate ion, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 64, 1, 72-82.
- 15) Dempsey, B.A., Ganho, R.M., and O'Melia, C.R., 1984, The coagulation of humic substances by means of aluminum salts, *J. AWWA*, 76:4:141-150.
 - 16) Dentel, S.K., 1991, Coagulant control in water treatment, *Critical Reviews in Environmental Control*, 21:1:41-135, CRC Press, Boca Rotan.
 - 17) 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.
 - 18) Hsu, P.H. and Bates, T., 1964, Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral Magazine*, 33, 749-768.
 - 19) Hsu, P.H., 1977, Aluminum oxides and oxyhydroxides, *Mineral in Soil Environments*(Dixon, J.B. and Weed eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
 - 20) James, R.D. and Healy, T.W., 1972c, Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface.III. A Thermodynamic model of adsorption, *Jour. Colloid Inter. Sci.*, 40, 1 : 65-81.
 - 21) Letterman, R.D., 1991, *Filtration strategies to meet the surface water treatment rule*, Denver, CO; American Water Works Association.
 - 22) Lyklema, J., 1978, Surface chemistry of colloids in connection with stability, in Ives, K.J. eds., *The Scientific Basis Flocculation*, Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands.
 - 23) 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.
 - 24) Matijevic, E. and Kolak, N., 1967, Coagulation of lyophobic colloids by metal chelates, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 24: 441-450.
 - 25) Morgan, J.J., 1976, Application and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems, *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems* (Stumm, W. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 67, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Chapter 1, 1-29.
 - 26) Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F., and Parkhurst, D.L., 1990, Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitation, in *Chemical modeling of aqueous systems II*, Melchior, D.C. and Bassett, R.L., Eds. American

Chemistry Society Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington, D.C.: 398-413.

- 27) 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.
- 28) Parthasarathy, N. and Buffle, J., 1985, 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.
- 29) Pouillot, M. and Stuy, H., 1992, High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production, *Water Supply*, vol. 10, No. 4, pp 133-153.
- 30) 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.
- 31) Snoeyink, V.J. and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.
- 32) Stol, R.J., van Helden, A., and de Bruyn, P., 1976, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. 2. A kinetic study and model, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 57, 115-131.
- 33) Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- 34) Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- 35) Tsai, P.P. and Hsu, P.H., 1984, Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation, *J. of Soil Sci. Soc. Am.*, 48:59-65.
- 36) Vermeulen, A.C. and de Bruyn, P.L., 1975, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. I. Titration of acidified aluminum nitrate solutions, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 51, 449-458.
- 37) Vik, E.A. and Eikebrokk, B., 1989, Coagulation process for removal of humic substances from drinking water, In *Aquatic Humic Substance: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Suffet, I.H. and MacCarthy, P.A. Eds. Symposium by The American Chemical Society, Washing, D.C.:385-408.
- 38) Weber, Jr. W.J., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New-York.

- 39) 박경기, 1891, 실용유기안료(상), 상문사.
- 40) 伴繁雄 外 4人, 水處理藥劑, 用廢水管理叢書6, (株) 品川工學圖書.
- 41) 삼양사, 삼양다이아이온 기술안내
- 42) 신정래, 1992, 수처리약품, 동화기술.
- 43) 井出哲夫, 1980, 水處理工學(理論と 應用), 技報堂.
- 44) 中塩眞喜夫, 1976, 廢水の 活性汚泥處理, 恒星社厚生閣版.
- 45) 한국공업표준협회, 한국공업규격 KS M 1411 황산알루미늄(Aluminum Sulfate).
- 46) 한국공업표준협회, 한국공업규격 KS M 1510 폴리염화알루미늄(Polyaluminum Chloride).
- 47) 한승우, 1996, 안료제조공정시 배출되는 폐염화알루미늄 용액의 응집제로의 재활용에 관한 연구, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.
- 48) 한승우, 2000, 상수처리용 무기고분자 응집제의 제조 및 적용, 부경대학교 환경공학과 박사학위논문.
- 49) 한승우, 정승현, 조영개, 강임석, 양병수, 1997, 폐염화알루미늄 조각 및 폐염화알루미늄 용액을 이용한 Al(III) 응집제 제조 개발에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 14(6), 565-569.

감사의 글

먼저 이 글을 쓰도록 지원과 도움을 주신 저를 아는 모든 분들께 감사드립니다.

시골 농촌에서 고등학교를 졸업하고 군대를 제대한 후, 남들이 특이하다고 말하고 또한 남들이 토목이라는 것과 거리가 멀다고 생각하는 경찰관이라는 직장을 다니면서 어릴적부터 내가 하고 싶어하던 토목을 조금이나마 배우고 졸업하게 된 것입니다.

파출소 근무로 출석이 잘되지 않아 휴학을 하였으며, 시험성적이 낙제가 될까봐 걱정스러워 수 차례 시험의 악몽을 꾸었고, 수업받기 위하여 학교에 갔지만, 뽀뽀도 없던 시절이라서, 학교에 연락이 되지 않아 비상소집에 응소하지 못하여 근무 결락으로 징계를 받았으며, 이를 계기로 경찰서 내근 근무를 지원하였고, 지금은 부산경찰청에 근무하고 있습니다.

지난 10여년간의 야간 학부 생활과 금번 2년간의 대학원과정에서 경제적 어려움으로 학업을 중단하려고 하였으나, 이를 만류하시며 수년간을 지도해 주신 손인식 교수님!

이영대교수님, 김종수교수님, 저의 결혼식 주례를 해주셨던 한상숙총장님, 장희석교수님, 이종출교수님, 김명식교수님 등 교수님들께 감사드립니다.

그리고 알게 모르게 저를 지원해 주신 우리 사무실 우승석과장님, 박태길계장님, 박재규주임님 그리고 2, 3계 계장님 및 직원과 특히 논문발표 연습을 위해 사무실에서 귀를 귀찮게 하였지만 잘 참아주었던 우리방 여직원들과 경비계 오기룡주임께 고맙다는 인사를 남기고 싶습니다.

그리고 저의 졸업 소식을 들으면 내심 기뻐하실 아버님, 어머님과 학부시절 등록금 지원 등 물질적 정신적으로 도와 주신 큰형님, 어려서부터 용돈과 여타 여러 가지 도움을 주신 작은 형님과 누나들

경제적으로 생활이 넉넉지 않는데도 불평없이 남편이 하는 길을 묵묵히 따

라가고 지원해 준 내조자 아내 그리고 학부시절 “우리 아빠 직업은 경찰관이
며 하는 일은 공부”라고 말하던 이제 어엿한 여중생이 된 우리장녀 경주, 둘
째 상희, 막내 개구쟁이 원태

이제 중·고등학생 시절이 엇그제 같은데, 지금 40중반이 다되어 짧으면 짧
고 길면 길다고 느껴지는 지금 나에게 있어서 삶이란?

모든 삶과 세상은 자신이 만들어 나가며, 자신이 생각하는 대로 이루어진
다고 느꼈습니다. 또한 나는 역세계 운이 좋은 사람으로서 많은 사람들의 도움
으로 직장이나 사회생활에서 내가 하고 싶어하는 일들을 후회 없이 하였습니
다.

앞으로는 내가 남에게 도움 받는 것보다는 나보다 못한 사람들을 위하여 내
가 도움을 주는 사람으로 나아 갈려고 노력하려고 합니다.

이런 격언이 생각나는군요.

“비오는 날 태어난 하루살이는 세상이 비만 오는 줄 만 알았다.”

저를 아는 모든 분들께 올립니다.

천 세 철 올림

2001. 12