



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

개선된 Ferron 분석 비교를 통한  
A1(Ⅲ) 가수분해종 특성 연구



2022년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

윤 미 형

공 학 석 사 학 위 논 문

개선된 Ferron 분석 비교를 통한  
A1(Ⅲ) 가수분해종 특성 연구

지도교수 강 임 석

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함.

2022년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

윤 미 형

윤미형의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022년 8월 26일



위 원 장      공학박사      김 상 단



위      원      공학박사      이 준 엽



위      원      공학박사      강 임 석



# 목차

목차 .....	i
List of Tables .....	ii
List of Figures .....	iii
Abstract .....	v
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 문헌연구 .....	4
2.1. 알루미늄 가수분해 및 가수분해 종의 특성 .....	4
2.1.1. 알루미늄 가수분해 .....	4
2.1.2. 알루미늄 가수분해 종의 특성 .....	8
2.2. 알루미늄 가수분해종 특성 분석 방법 .....	12
2.2.1. Ferron 분석법 .....	16
2.2.2. <sup>27</sup> Al NMR 분광법 .....	18
2.2.3. ESI-MS법 .....	20
2.3. PACl 응집제 .....	22
2.3.1. PACl 응집제 제조 .....	22
2.3.1.1. 염기도 .....	23
2.3.1.2. 첨가 된 염기의 종류 및 농도 .....	25
2.3.1.3. 염기의 주입 속도 .....	25
2.3.1.4. 교반조건 .....	26
2.3.1.5. 총 Al(III)용액의 농도 .....	26

<b>제 3 장 실험재료 및 방법</b>	<b>27</b>
3.1. 재료 및 실험장치	27
3.1.1. PACl 응집제 재료	27
3.1.2. PACl 응집제 제조장치	27
3.2. 실험방법	29
3.2.1. PACl 응집제 제조	29
3.2.2. PACl 응집제 성상	30
3.2.2.1 산화알루미늄 ( $Al_2O_3$ )	30
3.2.2.2 염기도	31
3.2.3. Al(III) 가수분해 중의 특성 실험	33
3.2.4. 수질분석	36
3.2.4.1 탁도(Turbidity)	38
3.2.4.2 인(Phosphorus)	38
<b>제 4 장 실험 결과 및 고찰</b>	<b>39</b>
4.1. Al(III) 가수분해 중 검량선 작성	39
4.2. Ferron 시약 제조 방법의 흡광도 안정성의 개선	41
4.3. Ferron 발색시약 제조에 따른 Al(III)가수분해 중 분포	43
4.4. Al(III) 가수분해 중 분포 따른 응집 특성	53
<b>제 5 장 결론</b>	<b>57</b>
<b>참고문헌</b>	<b>59</b>

## List of Tables

Table 2.1 Al(III) Hydroxocomplex formation constants (Beas and Mesmer, 1976 ; Nordstrom et al., 1990) .....	6
Table 2.2 Formation time of alumium hydrolysis sdspecies (Amirtharajah, 1987) .....	11
Table 2.3 Hydroxyl Al(III) species (Tang et al., 2015) .....	11
Table 3.1 Conditions for the preparation PACls .....	30
Table 3.2 Characteristics of PACls prepared and alum .....	32
Table 3.3 Characteristics of raw water .....	36
Table 3.4 Analytical method and instruments .....	37
Table 4.1 Characteristics of Al(III) hydrolyzed species of PACls and alum according to other reagents .....	44

## List of Figures

Fig. 2.1	Deprotonation of the aquo aluminum ion-initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991). .....	5
Fig. 2.2	Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$ . monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Dempsey, 1989). .....	7
Fig. 2.3	Aluminum hydrolysis products (Crittenden et al., 2012). .....	10
Fig. 2.4	Diagram of Al transformation pathways (Lin et al., 2020). .....	10
Fig. 2.5	Schematic diagram of Al(III) hydrolyzed species with ferron assay (Trinh., 2012). .....	13
Fig. 2.6	Schematic diagram of the reaction kinetics of hydroxyl-Al species with Ferron colorimetric reagent (Chenghong Feng et al., 2007). .....	15
Fig. 2.7	Effects of aging time on the absorbance spectra of ferron colorimetric solutions (Trinh., 2012). .....	17
Fig. 2.8	Distribution of aluminium hydrolyzed species by aluminium solution and $\text{OH}/\text{Al}$ (Maki et al., 2021). .....	19
Fig. 2.9	Sample of Al species qualitative analysis (Tian et al., 2021). .....	21
Fig. 2.10	Change of pH as Base added to $\text{AlCl}_3$ solution with vigorous mixing; $r(\text{OH}_{\text{added}}/\text{Al})$ versus pH (Lee., 1998). .....	24
Fig. 3.1	Schematic diagram of $\text{PACl}$ preparation. ....	28
Fig. 3.2	Experimental procedure of speciation of Al solution using ferron. ....	35
Fig. 4.1	Correlation of absorbance and standard Al solutions. (a) using reagent A (b) using reagent .....	40

Fig. 4.2	Change in absorbance according to the aging time of the ferro n colormetric solution reagent B. ....	42
Fig. 4.3	Absorbance versus the reaction time of ferron for $r=2.5$ PACl. .....	45
Fig. 4.4	Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of $r=2.5$ PACl. ....	46
Fig. 4.5	Absorbance versus the reaction time of ferron for $r=2.0$ PACl. .....	47
Fig. 4.6	Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of $r=2.0$ PACl. ....	48
Fig. 4.7	Absorbance versus the reaction time of ferron for $r=1.5$ PACl. .....	49
Fig. 4.8	Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of $r=1.5$ PACl. ....	49
Fig. 4.9	Absorbance versus the reaction time of ferron for $r=0$ PACl. .....	51
Fig. 4.10	Absorbance versus the reaction time of ferron for alum .....	51
Fig. 4.11	Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of $r=0$ P ACl. ....	52
Fig. 4.12	Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of alum. .....	52
Fig. 4.13	Turbidity removal using different various coagulants. ....	54
Fig. 4.14	DRP removal efficiency using various coagulants. ....	56

Comparison of the characteristics of Al(III) hydrolyzed species by improved ferron assay test

Mi-hyoung Yoon

Division of Earth Environmental System Sciences,  
Major of Environmental Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

### Abstract

In this study, newly improved Ferron assay test based on timed spectrometry was used for the determination of hydrolytic Al species presented in PACl coagulant. Comparison of the distribution of aluminum hydrolyzed species was made according to the difference in the preparation method of ferron colorimetric reagents to confirm whether it is available. The color development reagent ferron was prepared by using conventional method and two newly developed methods. Then the ferron assay test was used to compare and analyze the distribution of Al(III) hydrolyzed species presented in the prepared PACl and alum. The distribution of Al(III) hydrolyzed species using the preparation of conventional method and newly developed method, both colorimetric solutions showed similar distribution of Al(III) hydrolyzed species presented in PACls (r value=0, 1.5, 2.0, 2.5) and alum. The preparing method of reagent A required an aging period of 7 days by adding a hydroxylamine hydroxide and a 1,10-phenanthroline monohydrate reagent, whereas the preparing method of reagent B was used as a coloring agent immediately without aging time. The regression analysis between UV absorbance and Al concentrations of

conventional method and newly developed method of ferron reagents in low-concentration aluminum solutions and high-concentration aluminum solutions, showed the correlation coefficients of 0.999 or higher, as showing high correlations of conventional method and newly developed method. Applying Ferron assay test, Al species in the PACls and alum were classified as Al<sub>a</sub>(monomeric Al), Al<sub>b</sub>(polymeric Al), and Al<sub>c</sub>(colloidal and precipitated Al). Distribution of Al(III) hydrolyzed species according to the preparation of ferron colorimetric reagents was similar.



# 제 1 장 서론

현재 국내외에서 정수처리 및 하·폐수처리 시 응집공정 시 주로 황산알루미늄(alum), PACl과 같은 Al(III)계 무기고분자 응집제(Polyaluminum Chloride: PACl)가 주로 많이 사용되고 있다. 이러한 응집제는 정수처리 및 하수처리 시 주로 많이 사용되며 현재는 그 범위가 요업산업, 석유정제, 축매산업 등과 같은 다양한 분야에 적용되고 있다(Song, 2007). 최근에는 정수처리나 인의 제거를 위한 하수처리 공정시 기존에 주로 사용되는 alum대신 고효율 응집제인 PACl이 광범위하게 사용되고 있다. 수 처리 시 PACl은 alum과 비교하여 염기도 및 고분자 알루미늄 중의 함량이 높아 알칼리 소모가 적고 floc 형성이 빠르므로 탁도 및 유기물질 제거에 효과적이라고 알려져있다(Yu et al., 2011). 그러나 PACl의 과도한 사용으로 처리 수 내에 잔류알루미늄은 배수관망에서 알루미늄 침전물 형성으로 인해 탁도가 증가하고 이러한 잔류알루미늄으로 인해 인체에 영향을 미친다(Flaten, 2001; Han and Kang, 2016).

기존에 사용되는 PACl은 염기도에 따라 응집특성이 다르기 때문에 원수 수질과 오염물질 제거 대상에 따라 적합한 Al계 응집제의 선정이 요구된다(Kim et al., 2017). 국내외에서는 PACl의 제조 및 판매 시 첨가되는 알칼리제(예, NaOH)의 농도에 따라 % 염기도로만 표기하고 있다. 따라서 특정 염기도의 PACl에 함유된 Al 가수분해종의 함량 및 분포는 전혀 알려지지 않은 채 이용되고 있다. 응집 시 Al(III) 응집제를 주입하면 Al이 즉시 가수분해되어 단분자성 Al종(mononuclear species), 다분자성 Al종(poly-nuclear species)과 침전물형태의 precipitate species로 전이된다. 이러한 Al(III) 가수분해종은 각 각 다른 응집 특성을 나타내기 때문에 수용

액 상에서의 가수분해종 생성 과정을 이해하는 것은 아주 중요하다.

일반적으로 알루미늄 가수분해종은 고분자화 되면서 높은 전하강도를 지니며 흡착능력이 커져 응집 시 높은 전하중화 효과를 가질 수 있다. 따라서 전하중화 능력이 높으면 탁도 제거 효율이 높게 나타난다(Han, 2000). 또한 하수 중에 존재하는 용해성 인은 주로  $PO_4-P$  상태로 대부분 존재하며  $PO_4-P$ 의 제거에도  $Al(III)$ 가수분해 종의 분포가 중요하다(Han and Kang, 2010). 이렇게 형성된 알루미늄 가수분해 종은 각각 다른 응집 특성을 나타낸다. Polynuclear species 경우 높은 양전하를 지닌  $Al(III)$ 가수분해 종으로 수중에서 음전하를 지닌 입자상물질을 전하변이 시키는데 효과적인 가수분해 종으로 알려져있다(Song, 2007). 이와같이 응집제의 물리·화학적인 특성에 대해 정확히 파악하기 위하여 응집제에 함유된  $Al(III)$  가수분해종의 분포를 파악하는 것은 매우 중요하다. 그러나  $PACl$ 에 함유된 알루미늄 가수분해 종은 염기도와 제조 방법에 따라서 다양한 형태로 존재하기 때문에  $Al(III)$ 가수분해종의 분포를 분석하기 위한 많은 방법이 이용되어왔다, 현재 많이 사용되고 있는 분석 방법으로 착화합제와의 반응율에 기초한 방법(예, ferron assay), NMR(nuclear magnetic resonance)법이 활용되고 있다.

국내외에서는  $Al(III)$ 종 분석으로 착화합제 반응에 의한 Ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)법과 NMR법을 주로 사용하고 있다. 이 중 비교적 간단하고 시간에 따른 흡광도를 측정하는 방법으로 정확한 분석이 가능한 Ferron법은 NMR 분석법과 유사한 결과를 나타낸다는 연구결과(Parker and Betsch, 1992a, b)를 보여 많이 활용되고있다. 하지만 Ferron법은  $PACl$ 에 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약의 첨가 후 반응시간에 따른 흡광도의 불안정성을 초래하므로 발색시약 제조 후 숙성기간이 필요하다는 점과 발색시

약의 사용 기간이 길지 않다는 단점을 지니고 있어(Parker and Betsch, 1992a) 최근까지 많은 연구자들에 의해 계속 연구되고 있다(Wang et al., 2004; Zhang et al., 2015).

이에 따라 본 연구에서는 Ferron 발색시약 제조 방법에 따라 PACl에 함유된 Al(III) 가수분해종 분포를 비교하고자 하였다. 먼저, 실험실에서 다양한 염기도의 Al(III) PACl을 제조하여 alum으로 Al(III) 가수분해종 분포를 비교하고, Ferron 발색시약 제조는 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약의 첨가 여부 차이에 따른 흡광도의 안정성을 평가하여 더욱 편리하고 간단하게 정확한 Al(III) 가수분해종 분포를 살펴보고자 하였다.



## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 알루미늄 가수분해 및 가수분해 종의 특성

#### 2.1.1 알루미늄 가수분해

금속염은 수용액 상에서 물과 이온 성분이 반응하여 다른 이온 또는 분자로 변하게 된다. 수처리에 사용하는 금속염 응집제의 경우 수용액 상에서 착화합물을 형성하기 위해 금속이온의 가수분해가 일어나고 가수분해된 금속이온과 산·염기 작용을 ligand 교환반응 또는 가수분해라 일컫는다 (Snoeyink and Jenkins, 1980). 금속 양이온을 중심으로 결합하는 음이온 또는 분자들을 ligand라고 하며, 양이온이 분자 또는 자유 전자쌍을 지니는 음이온과의 화합물을 착화합물이라 한다 (Stumm and Morgan, 1981).

알루미늄은 자연상에서  $Al^{3+}$  양이온을 띄며 수용액 상에서 6개의 ligand가 산소 원자와 결합된 형태로 높은 양의 전하를 지니며 8면체 구조를 나타낸다(Fig. 2.1). 이 구조는 nuclear magnetic resonance(NMR) 법으로 증명되었다(Fratiello et al., 1968).

수용액 상에서 알루미늄은 가수분해가 진행됨에 따라 monomeric species, polymeric species, 침전물 형태인 precipitate species가 생성된다. 하나의 중심이온을 가지는 착화합물을 monomeric species라 하며, 그 이상의 중심이온을 가지는 경우 polymeric species라 한다.

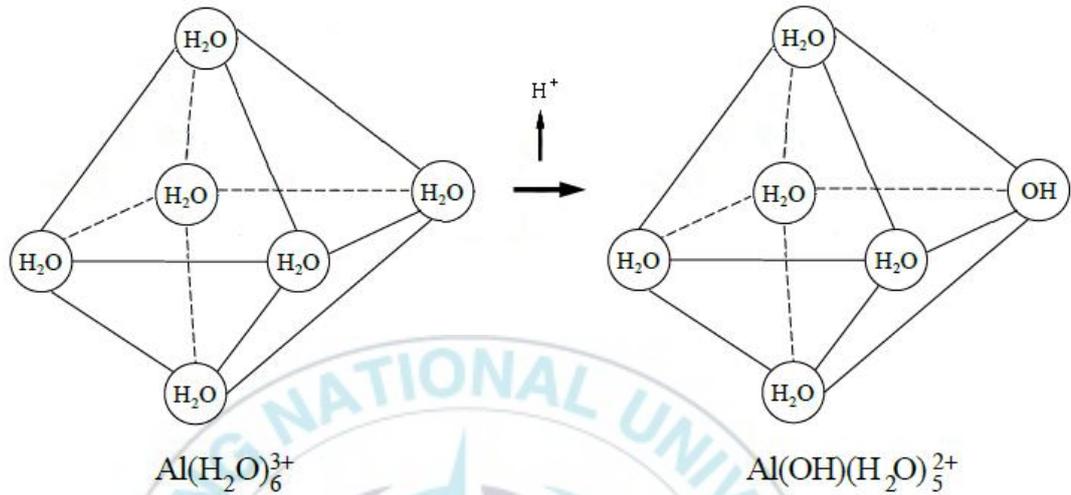


Fig. 2.1 Deprotonation of the aquo aluminum ion—initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).

$\text{Al}^{3+}$  이온은 수용액 상에서 가수분해가 잘 이루어지며  $\text{OH}^-$  이온 외에 ligand가 없을 경우 수질의 pH 조건에 따라  $\text{OH}^-$  이온과 결합하여 여러 형태로 존재한다. 이와같이 Al(III)의 가수분해와 침전물 형성에 대한 메커니즘은 응집공정에서 중요한 부분이다. 특히 Al(III)의 가수분해종 중에서 polymeric species는 높은 양전하를 띠고 있으므로 음전하를 띠는 입자상 물질과의 전하변이에 효과적이다(Pouillot and Suty, 1992).

이외에 알루미늄과  $\text{OH}^-$ 를 함유하고 있는 용해성 종의 형태 및 안정성에 대한 연구가 많이 되어있다(Hem and Roberson, 1967). Table 2.1.1은 25°C에서의 알루미늄 가수분해 종의 평형상수(K)를 나타내었으며 알루미늄 수산화 착화합물이 형성되면서  $\text{H}^+$ 이온이 유리되는 것을 알 수 있다.

또한 평형상수(K)를 이용하여 용해성 금속염의 용해도에 대한 곡선을 나타낼 수 있다(Fig. 2.2).

Table 2.1 Al(III) Hydroxocomplex formation constants

(Beas and Mesmer, 1976; Nordstrom et al., 1990).

Reaction	log K (25°C)
(1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4.97
(2) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	-4.30
(3) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3^0 + \text{H}^+$	-5.70
(4) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-8.00
(5) $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-7.70
(6) $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13.94
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98.73
(8) $\text{Al(OH)}_3(\text{am}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31.50
(9) $\text{Al(OH)}_3(\text{e}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33.50

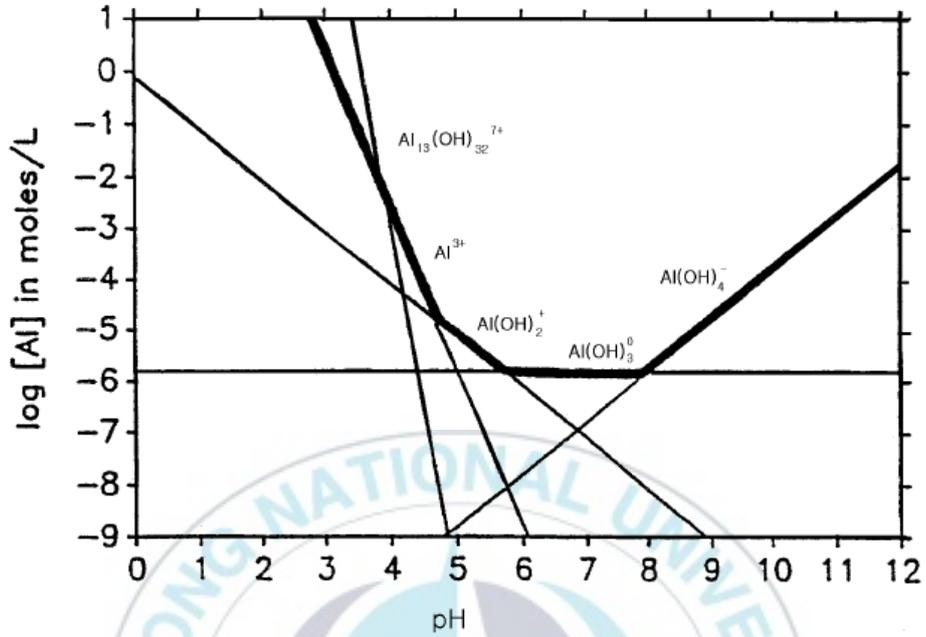


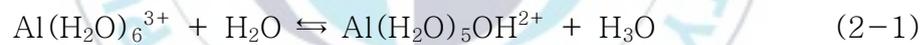
Fig. 2.2 Solubility diagram for  $\text{Al(OH)}_3$ . monomeric and polymeric Al species in equilibrium with  $\text{Al(OH)}_3$  (Dempsey, 1989).

Fig. 2.2를 보면 pH에 따라 수용액 상에서의 Al 화학종 분포는 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다.  $\text{pH} < 6$ 의 범위에서는 양이온인  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Al(OH)}^{2+}$ 와 같은 monomeric species로 이루어져 있으며,  $\text{pH} > 8$  범위에서는  $\text{Al(OH)}_3$ 와 평형을 이루는 음이온성 알루미늄 종인  $\text{Al(OH)}_4^-$ 로 이루어져 있다. 이처럼 알루미늄 가수분해는 가수분해 중 생성에 있어서 pH의 영향을 많이 받는다.

## 2.1.2 알루미늄 가수분해 종의 특성

알루미늄 이온( $\text{Al}^{3+}$ )은 가수분해되어  $\text{OH}^-$  이외의 ligand가 없을 때 pH 조건에 따라  $\text{OH}^-$  이온과 여러 형태로 존재하며 Fig. 2.3에서와 같이  $\text{Al}^{3+}$  이온은 가수분해되어 monomeric species와 polymeric species를 거쳐 최종 가수분해종인 precipitate species로 형성된다. 여기서 polymeric species의 경우 평형상태에서 생성된 가수분해 종이 아닌 평형상태로 진행되는 과정에서 생긴 가수분해 종으로  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 로 전이되는 과정에서 생긴 가수분해 종이다. pH가 증가함에 따라  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  이온으로 전이되는 것을 알 수 있으며 중간생성물인 polymeric species의 분포에 따라 응집효율이 다르게 나타나기 때문에 수처리 공정에 있어서 polymeric species의 형성이 중요하다.

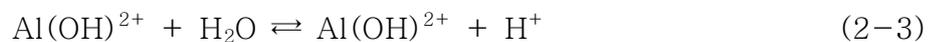
Mononuclear Al(III) species의 가수분해는 다음과 같은 단계로 반응한다.



또는



여기서  $\text{Al}^{3+}$  이온과 결합되어진  $\text{H}_2\text{O}$  ligand를 생략하면,



위에 나타난 식(2-1)~(2-5)처럼 알루미늄 가수분해는  $\text{OH}^-$  이온과 수화 된  $\text{H}_2\text{O}$  분자가 단계적으로 치환하며 이루어진다.

식(2-1)에 나타난 바와 같이 가수분해 반응에 의해  $\text{H}_2\text{O}$  분자가  $\text{OH}^-$  이온으로 전환되어 생성되어 진 종은 Brönsted 이론에 따라 전자를 제공하므로 산이라 할 수 있다.

알루미늄 가수분해 메커니즘에서 각 각의 알루미늄 가수분해 종은 다른 응집 특성을 지니고 있으며(Fig. 2.4) 가수분해를 통해 polymeric species와 침전물인  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 가 생성되는 반응속도도 응집공정에서 중요하다. 그 이유는 응집제를 주입한 즉시 응집에 반응하는 알루미늄 종 분포가 가수분해 속도에 따라 다르기 때문이며 Table 2.2에서 알루미늄 가수분해 종의 형성시간을 나타냈다.

Table 2.2에서와같이 순식간에 가수분해가 진행되고 precipitate species인  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 가 형성되는 시간은 polymeric species가 형성되는 시간보다 느린 것을 알 수 있다.

알루미늄 가수분해종은 NMR법, ESI-MS법, Ferron Assay와 같은 분석 방법을 통해 여러 화학종의 형태로 나타내며, 포괄적인 화학식으로는  $\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_n^{(3x-y)^+}$  또는  $\text{Al}_x\text{O}_z(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_n^{(3x-y-2z)^+}$ 로 표현한다.

알루미늄 가수분해종의 화학종은 Table 2.3에 예시로 나타내었다.  $\text{Al}_a$ ,  $\text{Al}_b$ ,  $\text{Al}_c$ 는 Ferron assay가 정의하는 알루미늄 가수분해종의 범주이다.

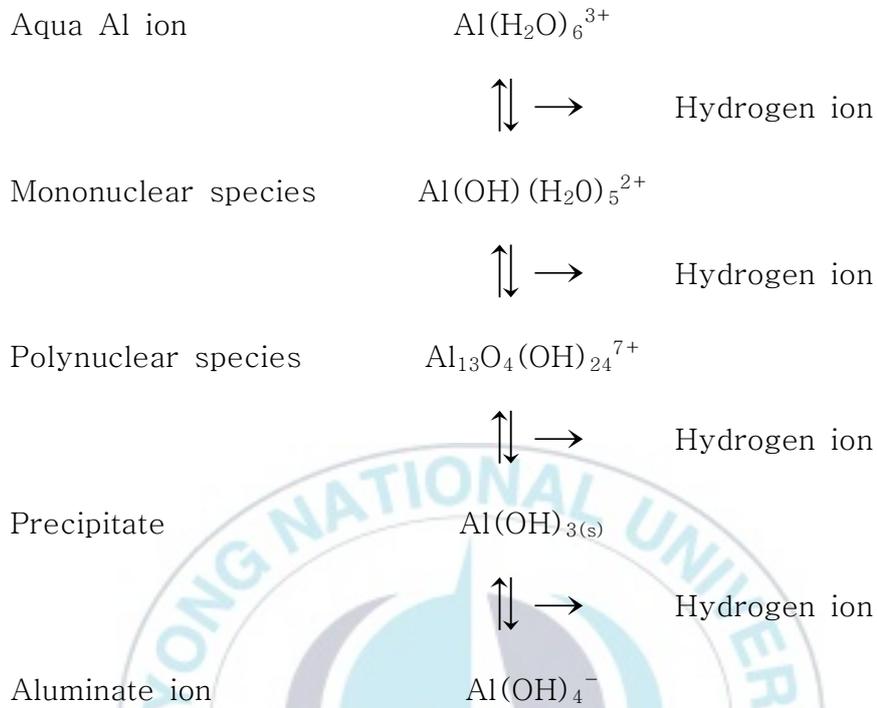


Fig. 2.3. Aluminum hydrolysis products (Crittenden et al., 2012).

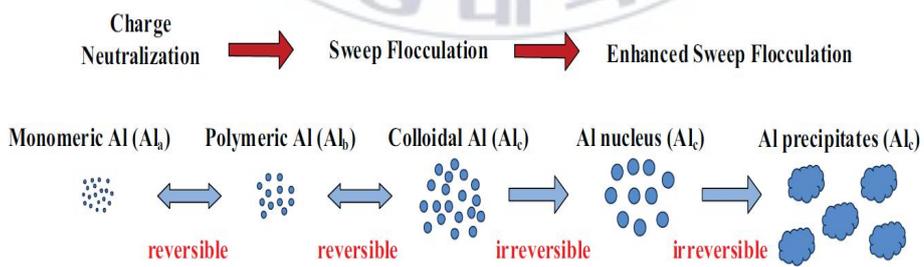


Fig. 2.4 Diagram of Al transformation pathway (Jr Lin Lin et al., 2020).

Table 2.2 Formation time of aluminum hydrolysis species  
(Amirtharajah, 1987).

Hydrolysis species	Time scale (sec)
Al(III) monomers	< 0.1
Al(III) polymers	0.1 to 1
Aluminum hydroxide precipitates	1 to 7

Table 2.3 Hydroxyl Al(III) species (Tang et al., 2015).

Degree of polymerization	Possible chemical formula	Ferron assay
Monomer	$Al^{3+}$ , $Al(OH)^{2+}$ , $Al(OH)_2^+$ , $Al(OH)_4^-$	$Al_a$
Oligomer	$Al_2(OH)_2^{4+}$ , $Al_2(OH)_5^+$ , $Al_3(OH)_4^{5+}$	
Low-mer	$Al_6(OH)_{12}^{6+}$ , $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ , $Al_8(OH)_{20}^{4+}$	$Al_{b1}$
Mid-mer	$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ , $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ( $Al_{13}$ )	$Al_{b2}$
High-mer	$Al_{15}(OH)_{36}^{9+}$ , $Al_{30}O_8(OH)_{56}^{15+}$ ( $Al_{30}$ )	
Sol, gel	$(Al_{13})_n$ , $Al(OH)_3^a$	$Al_c$
Precipitates	$[Al(OH)_3]_n^a$	

## 2.2 알루미늄 가수분해종 특성 분석 방법

알루미늄 가수분해종은 단시간에 형성되며 다른 형태로 수중에 존재하기 때문에 특성 분석을 하는데 많은 어려움이 있다. 이러한 알루미늄 가수분해 종을 분석하기 위한 방법은 여러 가지가 있다. 먼저 착화합제와의 반응율에 기초한 방법, Al NMR (nuclear magnetic resonance), 이온교환수지를 이용한 방법, 투석과 한외여과막을 이용한 방법, 선택적인 불소이온 전극을 이용한 방법, EMS-ICPMS 등이 있다.

이러한 방법들 중 알루미늄 가수분해종 분석에 가장 많이 사용되는 분석 방법은 NMR 분광법과 착화합제와의 반응을 통한 분석이다. 두 방법 모두 monomeric species( $Al_a$ )와 polymeric species( $Al_b$ ) 그리고  $Al(OH)_3(s)$  ( $Al_c$ )의 알루미늄 가수분해 종 분포를 분석할 수 있다.

착화합제와의 반응법으로는 8-quinolinol chloroform 추출법, aluminon 법, ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)법 등이 있으며 ferron법(Parker, 1992)이 비교적 간단하고 시간에 따른 흡광도를 측정하는 방법으로 많이 사용되고 있다.

Ferron법은 Al NMR에 비해 장점이 있다. 먼저 낮은 Al 농도( $10^{-5}$  M)를 검출할 수 있어 Al 특성 분석이 가능하다. 또한 ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)과의 반응 속도에 따른 다양한 형태의 Al 종을 확인할 수 있으며 분석 비용이 낮다는 장점이 있다(Zhou et al., 2006).

Ferron법은 알루미늄 정량분석을 위해 Davenport(1949)가 처음으로 연구를 진행하였다. 이후 많은 연구자들에 의해 monomeric species와 Al이 ferron과 즉시 반응하여 생성된다는 가정하에 monomeric species와 polymeric species를 구분하였다. Bersillon(1980), Smith와 Hem(197

2)은 측정 후 30초일 때의 흡광도를 monomeric species라 제시하였다. 또한 Smith와 Hem(1972), Tasi와 Hsu(1984), Bertsch et al., (1986)은 polymeric species Al은 ferron과 1차 반응역학(pseudo first-order kinetic)이란 것을 확인하였다.

Jardine과 Zelazny(1986)이 알루미늄과 ferron의 반응을 빠른 monomeric Al 반응, polymeric Al의 느린 반응, 콜로이드성 상태의 Al 반응 이렇게 세 가지 일차반응(Fig. 2.5)으로 나타내었다. Ferron 시약이 주입되면 급격하게 흡광도 수치가 증가하고 그 시간을 30초로 한다. 이후 흡광도가 완만한 곡선을 나타내고 ferron 발색시약과의 반응이 완료되는 시점인 2시간을 반응 종료 시간으로 하여 비반응성 가수분해종인  $Al_c$ 를 산출한다.

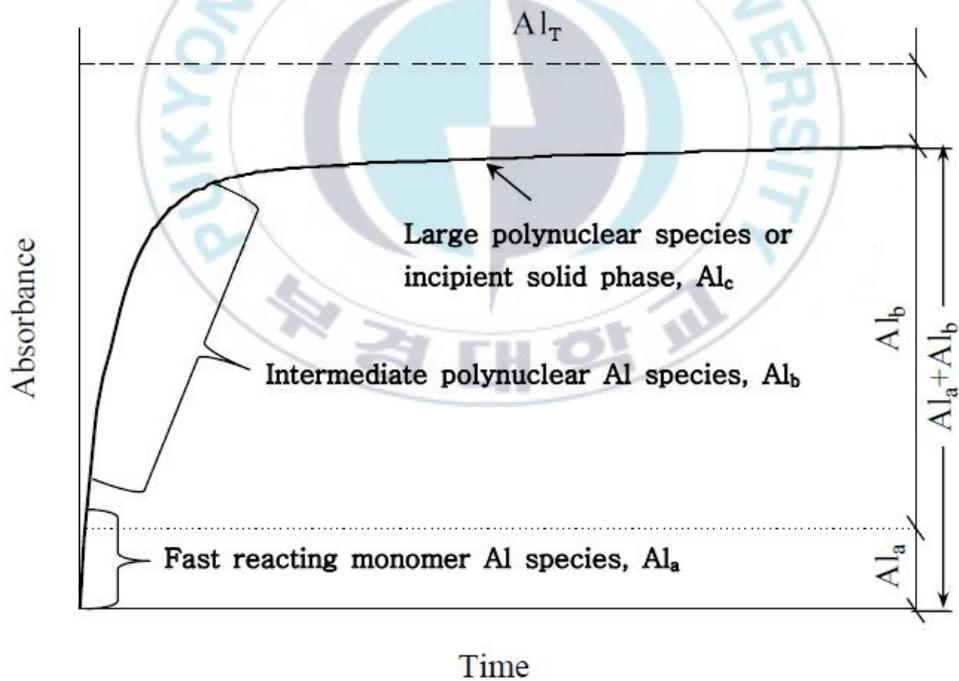


Fig. 2.5 Schematic diagram of Al(III) hydrolyzed species with ferron assay (Trinh, 2012).

처음 두 반응이 겹치기 때문에 비선형 최소자승법을 택하여 임의적인 시간선택을 피하고 흡광도-시간 함수로 monomeric species을 정량화하였다. 그 이후 Jardine과 Zelazny(1987)는 처음 250초 동안의 반응을 2차 반응으로 나타냈었다. 또한 monomeric species, polymeric species의 반응은 2차 반응으로 정확히 표현되어 진다고 발표하였으며 Paker et al., (1988, 1989)은 이처럼 유사하게 monomeric species와 ferron과의 반응이 2차 반응에 적합하고, polymeric species는 1차 반응에 적합하다는 연구결과를 나타내었다.

Monomeric species는 3분 이내에 모든 반응이 이루어지고 polymeric species은 30분 이내에 모든 반응이 일어나 점차 흡광도의 변화는 작아진다. 그 이후 비반응성 알루미늄 종을 precipitate species로 나타낸다.

$Al^{3+}$  이온은 수용액상에서 monomeric species와 polymeric species로 가수분해되는데 pH, 염기도에 따라 Al(III)가수분해종은 달라진다. 위에서 언급한 분석 방법 중 Al NMR (nuclear magnetic resonance)법은 Al(III) 가수분해종을 확인할 수 있으며 Al(III) 가수분해종의 변화를 추측할 수 있는 분석법이다. 그 외에도 organic ligand, inorganic ligand의 상호작용에 따른 Al(III)가수분해종 확인이 가능하다(Akitt et al., 1972a, 1972b; Karlik et al., 1982; Greenaway, 1986; Mhatre et al., 1993; Masio et al., 1994).

Fig. 2.6에서와 같이 polymeric species는 두 가지 범주로 나뉜다. 반응 속도가 빠른 중합체( $Al_{b1}$ )와 반응속도가 느린 중합체( $Al_{b2}$ )로 구분할 수 있다.  $Al_{b1}$ 은 대부분의 ferron과 상호작용이 완료된 중합체이며,  $Al_{b2}$ 는 그 이후에 ferron과 느리게 반응하는 종이다.  $Al_{b2}$ 는 시간에 따른 흡광도에서  $Al_{b1}$ 의 기여도를 제외한 반응이다.

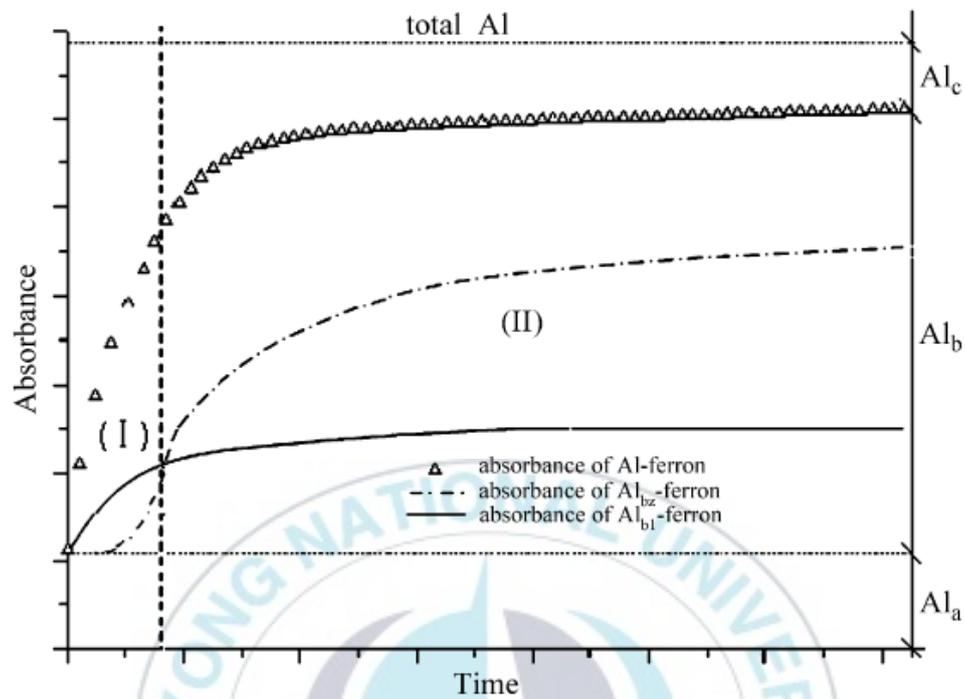


Fig. 2.6 Schematic diagram of the reaction kinetics of hydroxyl-Al species with Ferron colorimetric reagent (Feng et al., 2007).

## 2.2.1 Ferron 분석법

기존의 Parker와 Bertsch의 Ferron분석법(Parker and Bertsch, 1992b)은 Zhou 외 연구자들(Zhou et al., 2006)에 의해 개선되었고 다음과 같다.

- 용액 A : 1.05 g ferron + 0.051 g 1,10-phenanthroline monohydrate + 초순수 = 500 mL

- 용액 B : 70 g sodium acetate + 초순수 = 200 mL

- 용액 C : 20 g hydroxylamine hydrochloride + 10 mL hydrochloric acid

- Ferron 혼합시약 : 용액 B와 용액 C를 혼합한 다음 용액 A를 추가한 후 초순수를 가하여 1 L 제조한다. 그리고 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과 5~7일 정도 숙성하여 사용한다.

Thrinh(2012)은 Ferron 용액 제조 시 첨가되는 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 처음 5일간은 흡광도의 불안정성을 보여주었고 숙성시간에 따라 흡광도의 안정성을 Fig. 2.7에 나타내었다. 364 nm 흡광도 파장에서 Ferron 용액이 불안정한 것을 확인할 수 있었고, 5일이 지난 후 흡광도가 안정되는 것을 확인하였다. 그럼에도 불구하고 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가되는 이유는 공존 이온, 특히  $Fe^{2+}$  이온과  $Fe^{3+}$

이온의 교란을 제거하기 위함이다.

$\text{Fe}^{2+}$  이온과  $\text{Fe}^{3+}$  이온은 알루미늄 가수분해 중 형성에 방해요인으로 작용한다. Hydroxylamine hydrochloride 시약은  $\text{Fe}^{3+}$  이온을  $\text{Fe}^{2+}$  이온으로 환원시키는 역할을 하며  $\text{Fe}^{2+}$  이온은 1,10-phenanthroline monohydrate 시약에 의해 복합체를 형성하게 된다. 그 결과 Fe-Ferron 복합체를 형성을 최소화하고 알루미늄 가수분해 중 형성의 방해요인을 피할 수 있다.

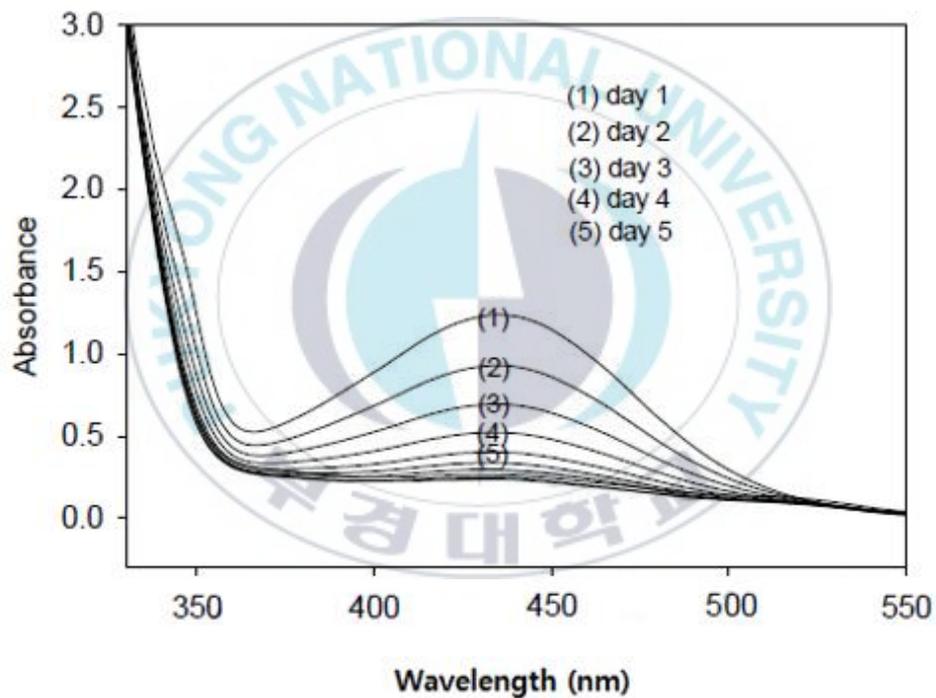


Fig. 2.7 Effects fo aging time on the absorbance spectra of ferron colorimetric sloutions (Trinh, 2012).

## 2.2.2 $^{27}\text{Al}$ NMR 분광법

$^{27}\text{Al}$  NMR 분광법은 알루미늄 가수분해종의 생성 여부를 확인하는 방법 중 하나로 다양한 반응 종을 특정 짓고 정량적인 결과를 제공하는 방법이다.

알루미늄 이온은 수용액 상에서 서서히 가수분해되어  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\epsilon\text{-AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  (Keggin-type aluminum dodecamer, K- $\text{Al}_{13}$ ),  $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}^{15+}$  등 기타 복합체를 형성한다. 일반적으로 0 ppm에서는 단량체이온, 62.5 ppm은 K- $\text{Al}_{13}$  그리고 80 ppm에서는  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 와 같은 세 가지 주요 신호가 있으며, Fig. 2.8에 나타내었다(Maki et al., 2021).

$^{27}\text{Al}$  NMR 분광법은  $\text{Al}^{3+}$  이온의 개별 화학종을 인식하며 고체-액체 (예, 침전물, 슬러지)에 적용가능하다. 매우 광범위한 농도 범위에서 화학종의 정량화가 가능하며(Maki et al., 2021) Fig. 2.8에서와 같이  $r=2.0$  이하( $\text{pH} < 4$ )인 경우 monomeric species가 주종을 이루고 있으며, 염기도가 증가하면  $\text{Al}_{13}$ 종으로 점점 전환된다.  $r=0.5$ 에서 2.2 사이일 때,  $\text{Al}_{13}$ 의 농도가 증가하고 그 이후에는 감소한다.  $r=2.7$  이상,  $\text{pH}$  4.75일 때 더 이상의  $\text{Al}_{13}$ 는 검출되지 않고 염기를 첨가할수록  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 가 형성된다.  $r=3$  이상에서는  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 농도가 증가하고  $r=3.7$  이상( $\text{pH} > 10$ )일 때,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 가 주종을 이룬다(Han, 2007).

$\text{Al}^{3+}$ 이온의 가수분해 반응은 용액의  $\text{pH}$ 에 의해 영향을 받는다. 따라서, 다양한 가수분해종의 알칼리 농도에 대한 의존성과 그 분율을 평가하는 것이  $\text{Al}^{3+}$ 이온의 가수분해 반응을 이해하는데 유용하다.

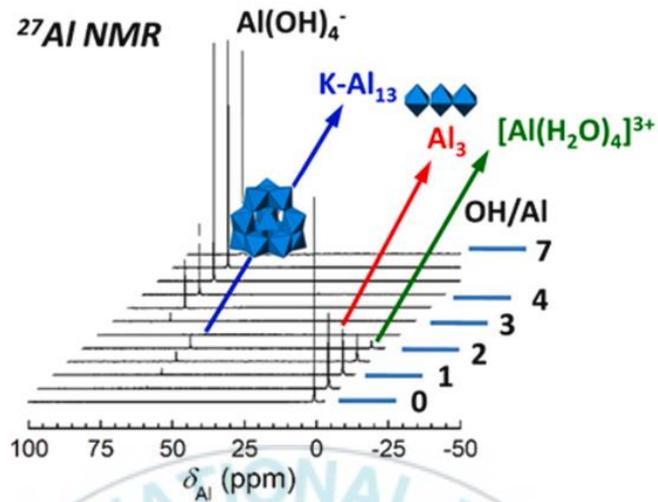


Fig. 2.8 Distribution of aluminium hydrolyzed species by aluminium solution and OH/Al (Maki et al., 2021).

### 2.2.3 ESI-MS법

ESI-MS법은 Al 가수분해종의 정성, 정량 분석이 모두 가능한 분석 방법이다(Chang et al., 2009). ESI-MS법은 최근에 연구된 새로운 분석 방법으로 Ferron법 및  $^{27}\text{Al}$  NMR 분광법에 비해 여러 장점을 지니고 있다. 먼저, ESI-MS의 4중극에서 알루미늄이 가수분해되는 것을 즉각적으로 분석하기 때문에 Ferron법 보다 정밀도가 우수하다. 또한,  $^{27}\text{Al}$  NMR 분광법에서  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Al}_3$ 와 같은 oligomer의 반응은 스펙트럼 피크를 통해 구별하기 어렵지만 ESI-MS는 정성분석이 가능하다는 것이다(Feng et al., 2015).

ESI-MS는 여러 연구자들(Sarpola et al., 2004a)에 의해 처음 도입이 되었고, 이후 Fig. 2.9와 같이 알루미늄 종의 정성 분석이 확립되었으며, 정량분석은 Feng et al., (2012)에 의해 처음 연구되었다. 분자량에 따른 종 식별이 독보적임을 입증하였고(Sarpola et al., 2004b; Stewart, 1999)dimer, trimer, oligomer and polymer species의 식별을 개선했다.

하지만 ESI-MS는 유기물 분석과 달리 금속에 대한 질량 스펙트럼 분석 방법은 여전히 불완전하고 질량 스펙트럼의 적용 패턴과 분석 방법이 완벽하지 않아 알루미늄 종 분석에 대한 기술 개발의 병목현상이 되었다(Feng et al., 2015).

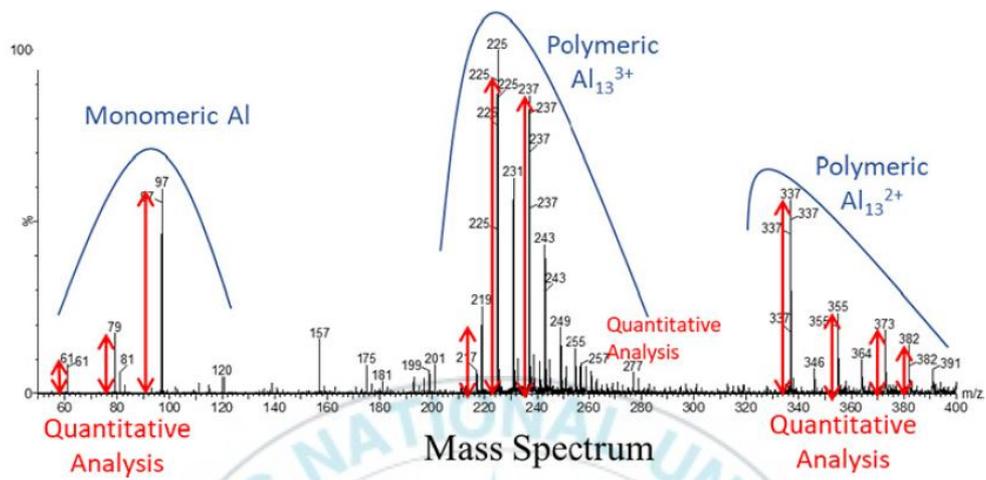


Fig. 2.9 Sample of Al species qualitative analysis (Tian et al., 2021).

## 2.3 PACl 응집제

### 2.3.1 PACl 응집제 제조

금속염의 가수분해종은 염기의 첨가에 따라서 형성된다. Bertsch 외 연구자들(Bertsch, 1987; Bertsh et al., 1986; Parker and Bertsch, 1992b)은 염기도, 혼합조건, 염기의 농도, 염기의 형태 등 다양한 인자들로 가수분해 중 형성에 대한 연구결과를 보였다.

문헌에 따르면 PACl 응집제 제조 시 monomeric species( $Al_a$ )과 polymeric species( $Al_b$ ) 그리고  $Al(OH)_{3(s)}$  ( $Al_c$ )의 분포는 다음과 같은 조건에 의해 결정된다.

- 1) 염기도 ( $r=OH_{added}/Al_T$ )
- 2) 첨가 된 염기의 종류 및 농도
- 3) 염기의 주입 속도
- 4) 교반 조건
- 5) 총 Al(III)용액의 농도

### 2.3.1.1. 염기도

염기 첨가 시 변하는  $r$  값에 따라 Al(III) 가수분해 종은 다양한 형태로 형성된다. 먼저  $0 \leq r \leq 0.3$  범위에서  $r$ 값의 증가로 pH가 급격하게 변하여 가수분해가 시작되는 구간으로  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  등의 monomeric species( $\text{Al}_a$ )가 형성된다. 그리고  $0.4 \leq r \leq 2.3$  범위에서  $\text{OH}^-$ 이온이 주입됨에 따라 Al(III)과 착화합물을 형성하여 polymeric species( $\text{Al}_b$ )가 생성된다.

$r=2.35$  이상의 범위에서는  $\text{OH}^-$ 이온이 증가함에 따라 polymeric species( $\text{Al}_b$ )가 Al 이온과 더 이상 결합 되지 않고, precipitate species( $\text{Al}_c$ )로 전이된다(Fig. 2.8). 이처럼 염기의 첨가에 따라 Al(III) 가수분해종은 다양한 형태로 존재하며, PACl 제조 시 Al(III) 가수분해종의 함유량에 따라 응집 효율이 달라질 수 있다. 그러므로 polymeric species( $\text{Al}_b$ )를 많이 함유한 PACl 응집제를 제조하여 높은 응집 효율을 볼 수 있다(Lee., 1998).

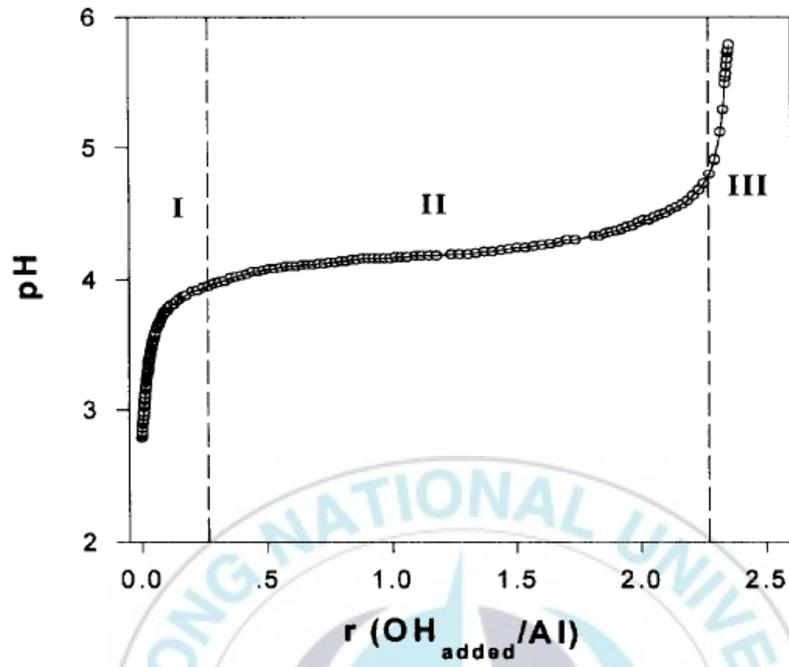


Fig. 2.10 Change of pH as Base added to  $\text{AlCl}_3$  solution with vigorous mixing;  $r(\text{OH}_{\text{added}}/\text{Al})$  versus pH (Lee., 1998).

### 2.3.1.2. 첨가되는 염기의 종류 및 농도

PACl 제조 시 가장 많이 사용되는 시약은 NaOH(sodium hydroxide)이다. 일부 연구자들(Tang and Luan, 1996; Tang et al., 2004)은 NaOH가 용액 속에서  $\text{OH}^-$  이온의 방출이 너무 빨라 안정적인 PACl을 제조하는데 어려움이 있다는 연구를 결과를 보였다. 그리고 NaOH 대신 pH 조절을 위한 염기로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (sodium carbonate)를 제시하였다.

첨가되는 염기로 적절한 시약의 조건은 다음과 같다.  $\text{Al}^{3+}$  중합체를 형성하기 위한  $\text{AlCl}_3$  용액에서  $\text{OH}^-$  이온이 방출되어야 하며  $\text{OH}^-$ 의 생성 속도는 너무 빠르거나 느려서는 안 된다. 또한 Al(III)계 무기고분자 응집제의 특성에 영향을 미치지 않아야 한다(Hua et al., 2009).

### 2.3.1.3. 염기의 주입 속도

Al(III)계 무기고분자 응집제 제조에 있어서 높은 r값과 polymeric species( $\text{Al}_b$ )를 가장 많이 함유하는 염기의 주입 속도는 다음과 같다.

Polymeric species( $\text{Al}_b$ )를 가장 많이 함유한  $r=2.2$ 의 PACl은 21.5 mL/hr ~ 80.0 mL/hr의 조건으로 염기를 주입했을 때 polymeric species( $\text{Al}_b$ )의 변화가 거의 없었다. 즉, 염기 주입 속도가 21.5 mL/hr ~ 80.0 mL/hr의 조건에서 Al(III)종 분포에 거의 영향을 미치지 않는다(Han, 2000).

#### 2.3.1.4. 교반 조건

PACl 응집제 제조시 magnetic stirrer를 사용한 강한 교반 조건에서 precipitate species( $Al_c$ )이 가장 많이 함유되는 연구결과를 나타내었다 (Clack et al., 1987). 또한 Shen과 Dempsey (Shen and Dempsey, 1998)은 부적절한 교반 조건과 급속 교반 시 형성된 polymeric species( $Al_b$ )와 비교했을 때, 페론과 더 작은 반응 속도 상수로 polymeric species( $Al_b$ )가 형성되는 연구결과를 나타내었다.

#### 2.3.1.5. 총 Al(III) 용액의 농도

총 Al(III) 용액의 농도는 수 처리 운영에 있어서 중요한 인자이다. 높은 농도의 PACl 응집제는 저장 및 운송에 대한 비용을 많이 절약할 수 있다. Xu와 여러 연구자(Xu et al., 2003)들은 총 Al(III) 용액의 농도가 0.5 mol/L 미만일 때 polymeric species( $Al_b$ )가 70 % 이상 안정적이라는 연구결과를 제시했다.

## 제 3 장 실험재료 및 방법

### 3.1 재료 및 실험장치

#### 3.1.1 PACI 응집제 재료

Al(III)계 무기고분자 응집제(PACI)를 각 각 다른 염기도(r)로 제조하기 위해  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma, USA)를 사용하였으며 적정에 사용된 염기는 NaOH(Yakuri, Japan)를 사용하였다. 알루미늄 초기 농도는 0.2 M  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 제조하여 사용하였으며 염기로는 0.5 M NaOH를 이용하여 각 각 다른 염기도의 PACI를 제조하였다. 실험실에서 제조한 염기도별 PACI과 비교를 위해 수처리 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 alum( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하였다.

#### 3.1.2 PACI 응집제 제조장치

PACI 제조를 위해 아크릴로 제작한 2 L batch 형태의 반응기를 제작했으며, 제조 용기 내부에 4개의 baffle을 부착하여 혼합 효과를 증가시켰다. 또한 염기 주입으로 인한 Al(III)용액의 가수분해 침전물 형성을 최소화시키기 위해 염기 주입구 끝부분의 지름은 0.15 mm 이하로 주입하였다. 주입된 0.5 M NaOH용액은 연동펌프로 반응기에 정량으로 주입하였으며, 반응기에 혼합시키기 위한 장치는 모터의 회전수를 확인할 수 있도록 변속 모터를 사용하여 스테인리스 재질의 propeller stirrer로 용액을 혼합했다. Fig. 3.1에 PACI 제조를 위한 장치의 구성도를 나타내었다.

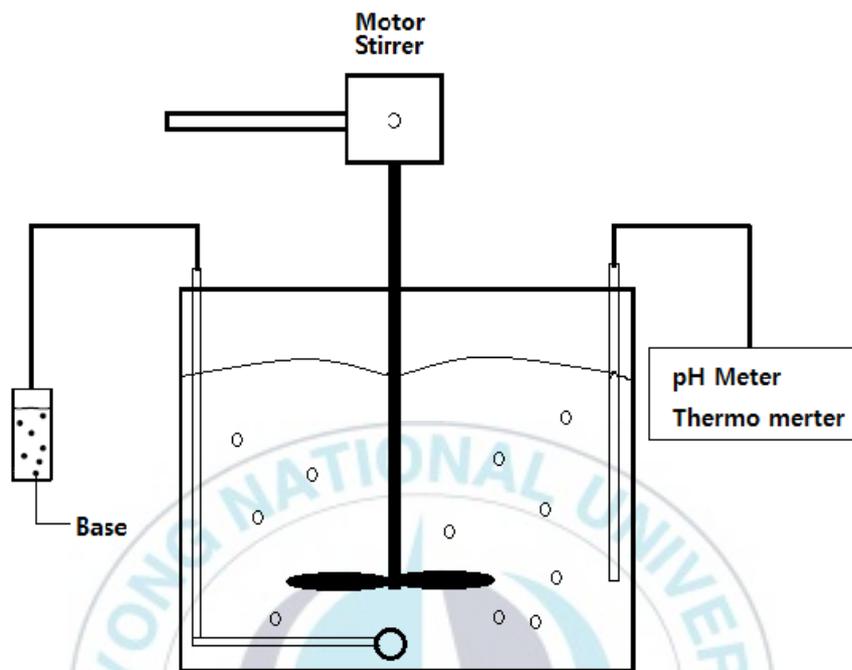


Fig. 3.1 Schematic diagram of PACl preparation.

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 PACl 응집제의 제조

PACl을 제조하기 위해 산성을 띠고 있는  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 에 NaOH의 염기를 필요한 적정 농도로 주입하여 제조하였다.

본 실험에서 제조한 각 염기도( $r=OH_{added}/Al_T$ ) PACl의 제조 조건을 Table 3.1에 나타내었다. 이때 염기도는 가수분해로 형성되어진 수산화이온( $OH^-$ )과 Al 이온의 몰 농도비를 나타낸 것으로 식(3-1)로 표현한다.

$$Basicity (\%) = \frac{100}{3} \times \frac{[OH]_{added}}{[M]} \quad (3-1)$$

이때,  $[OH]_{added}$ 는 주입된 NaOH의 농도이다.

이렇게 다양한 염기도의 PACl을 제조하여 Al(III) 가수분해종을 비교 분석하였다.

Table 3.1. Conditions for the preparation PACls

r ([OH]/[Al])	AlCl <sub>3</sub> 0.2 M (mL)	NaOH 0.5 M (mL)	Base Injection rate (mL/min)	Mixing intensity (rpm)
0	100	0	1	600
1.5	300	180		
2.0	200	160		
2.5	175	175		

### 3.2.2 PACl 응집제 성상

본 연구에서 사용한 PACl의 성분규격인 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (%), 염기도 (%) 및 pH는 ‘환경부 고시 제2017-190호 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준’을 근거로 분석하였다. 제조한 PACl의 특성 성분규격 결과는 Table 3.2에 나타내었다.

#### 3.2.2.1 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

희석한 시료를 유도결합플라즈마-원자발광분광기로 측정하여 내부표준법에 따라 산화알루미늄의 함량을 구하는 방법으로 실험 절차는 다음과 같다.

시료 10 g을 정확히 분취하여 정제수 30 mL, 질산 5 mL를 가하여 시계접시를 덮고 약 1분간 끓인다. 방냉 후 정제수를 넣어 최종 액량을 100 mL로 한다.

위 용액을 2 mL 분취하여 100 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 질산 2 mL 및 내부표준액 1 mL를 가하여 정제수로 표선을 채운다.

이때 내부표준액은 이트륨(Y)으로 전처리 된 시료를 ICP(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, perkinelmer, Optima-8000)로 산화알루미늄(%)을 측정한다.

### 3.2.2.2 염기도

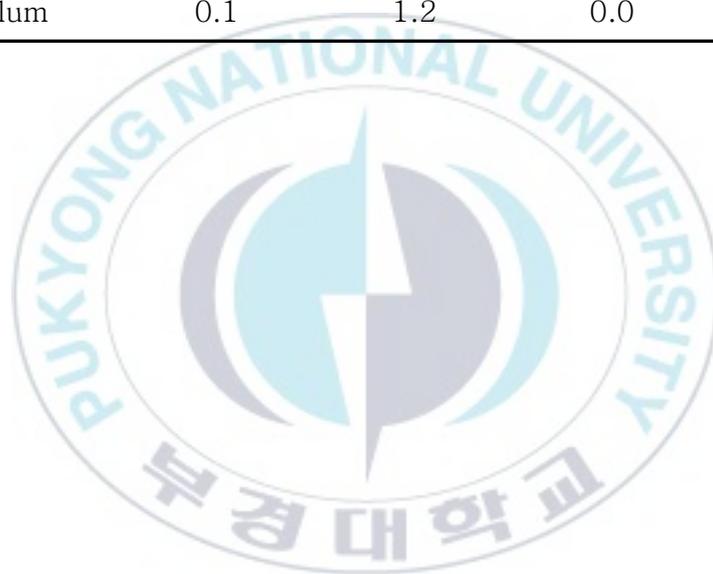
시료에 염산을 가해 끓인 후 알루미늄을 불화알루미늄으로 침전시킨다. 다음으로 페놀프탈레인용액을 가하여 수산화나트륨용액으로 적정하는 방법으로 실험절차는 다음과 같다.

시료 2 g을 비커에 취하여 정제수 20 mL ~ 30 mL를 가한다. 0.5 N 염산 25 mL를 넣어 시계접시를 덮고 수욕상에서 10분간 가열하여 냉각 후 50 % 불화칼륨용액 25 mL를 넣는다.

지시약인 페놀프탈레인용액 4~5 방울을 넣어 0.5 N 수산화나트륨용액으로 옅은 홍색이 될 때까지 적정한다. 동일한 방법으로 정제수 25 mL를 분취하여 바탕실험을 실시하고 염기도를 측정한다.

Table 3.2 Characteristics of PACls prepared and alum

r ([OH]/[Al])	Al <sub>T</sub> (M)	AlO <sub>3</sub> (%)	Basicity (%)	pH
0	0.2	1.0	0.0	3.1
1.5	0.1	0.7	44.0	3.7
2.0	0.1	0.5	64.8	3.9
2.5	0.1	0.5	87.8	4.6
Alum	0.1	1.2	0.0	1.1



### 3.2.3 Al(III) 가수분해 종의 특성 실험

제조한 Al(III)계 무기고분자 응집제의 가수분해 성분의 특성을 알아보기 위해 착화합제와의 반응율을 기초로 한 Ferron분석법을 진행하였다. Parker와 Bertsch의 Ferron분석법(Parker and Bertsch, 1992b)은 Zhou 외 연구자들(Zhou et al., 2006)에 의해 개선되었다. 개선된 사항은 아래와 같다.

- 용액 A : 1.05 g ferron ( $C_9H_6INO_4S$ , Sigma Chemicals, USA)과 0.051 g 1,10-phenanthroline monohydrate( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ , Acros Organic Chemicals, USA)에 초순수를 가하여 500 mL로 한다.
- 용액 B : 70 g sodium acetate ( $C_2H_3O_2Na$ , Junsei Chemiclac, Japan)에 초순수를 가하여 200 mL로 한다.
- 용액 C : 20 g hydroxylamine hydrochloride( $NH_2OH \cdot HCl$ , Sigma Chemicals, USA)에 10 mL hydrochloric acid(HCl 37%, Junsei Chemiclac, Japan)를 주입한다.
- Ferron 혼합시약 : 먼저 용액 B와 용액 C를 혼합한 다음 용액 A를 추가한 후 초순수를 가하여 1 L로 한다. 그리고 0.45  $\mu m$  membrane filter로 여과하여, 조제한 발색시약의 안정을 위해서 5~7일 동안 숙성하여 사용하였다. 이 용액은 한 달간 사용 가능하다.

Ferron 분석법은 표준화를 위해 연구자들에 의해 계속 연구되고 있으며

최근에 연구되어진 Ferron 분석법(Jing Zhang et al., 2015)은 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가되지 않고 다음과 같다.

- 용액 A : 39 g sodium acetate ( $C_2H_3O_2Na$ , Junsei Chemiclax, Japan) 약 400 mL 초순수에 녹인 후 16 mL hydrochloric acid(HCl 37%, Junsei Chemiclax, Japan) (1+1) 용액과 초순수를 가하여 1 L 로 한다.

- 용액 A에 1 g ferron ( $C_9H_6INO_4S$ , Sigma Chemicals, USA)을 빠르게 교반하면서 주입 후 완전히 녹이고 10시간 동안 교반한다. 그리고 0.45  $\mu m$  membrane filter로 여과하여 사용하였다.

제조된 응집제와 제조한 발색시약을 이용하여 측정은 UV/VIS(UV/Visible spectrometry, Shimadzu, UV-1800)을 사용하여 370 nm의 흡광도에서 10초 간격으로 2시간 동안 측정한다. 위 제조시약은 Fig. 3.2의 절차에 따라 분석을 진행하였다.

Al(III) 가수분해 종의 분포 결정은 PACl에 ferron 발색시약을 첨가하자마자 빠르게 반응하는  $Al_a$ (monomeric Al), 이후 시간에 따른 흡광도 변화가 완만해지는  $Al_b$ (polymeric Al), 마지막으로 ferron 발색시약과 더 이상 반응이 일어나지 않는  $Al_c$ (precipitated Al)로 구분하며, 반응종료시간은  $Al_b$ 와 ferron 사이의 반응이 완료되어야 하며 흡광도 변화가 거의 일어나지 않을 때이다. 아직까지 반응 종료시간에 대한 정확한 기준이 없다. 대부분의 연구자들이 종료시간을 2시간으로 제안하였으며(Bertsch et al., 1986) 또 다른 연구자들은 30분 또는 1시간의 종료 시간을 제시하였다

(Tsai and Hsu, 1984).  $Al_a$ ,  $Al_b$ 를 정량하기 위해 반응 종료 시간은 크게 중요하지 않으며  $Al_a$ 와  $Al_b$ 의 합을  $Al_T$ 와의 차이로 산출하여 Al(III)가수분해 종을 정량하였다.

총 알루미늄의 농도 측정은 ICP(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, perkinelmer, Optima-8000)를 사용하고 이렇게 측정되어진 흡광도 값을 SIGMA10.0 프로그램을 이용하여 회귀분석을 진행하여 Al(III)가수분해 종 분석을 진행하였다.

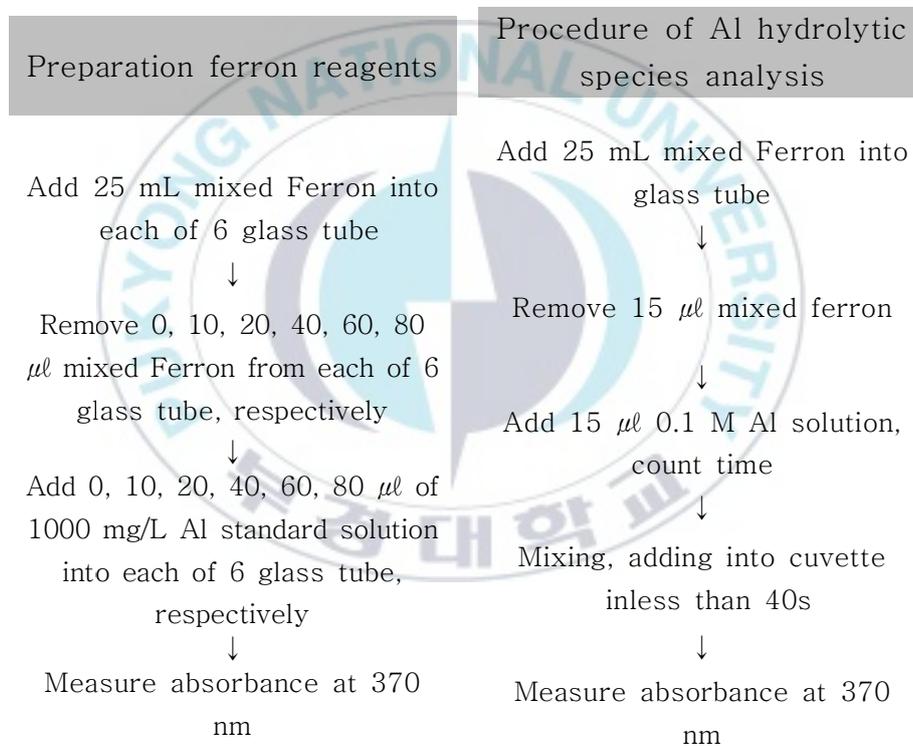


Fig. 3.2 Experimental procedure of speciation of Al solution using ferron.

### 3.2.4 응집실험

본 연구에 사용된 원수는 부산시 소재 N하수처리장의 최종 침전지 유출수를 사용하였으며 수질 특성은 Table 3.3과 같다.

응집실험은 Jar tester(Phipps & Bird사)를 이용했으며, paddle (two-blade)의 크기는 2.5 W × 7.5 L cm로 2 L 용량의 Jar를 사용하였다. 교반 속도는 급속혼화 250 rpm( $G = 550 \text{ sec}^{-1}$ ), 완속혼화 30 rpm ( $G = 22 \text{ sec}^{-1}$ )으로 각각 1분, 30분 동안 교반하였다. 침전시간 30분 후 수면 아래 10 cm지점의 sampling tap을 통하여 채수한 다음 수질분석을 실시하였다.

수질분석은 Standard methods(APHA, 2017)에 따라 수행하였고 사용된 수질 분석 항목과 기기는 Table 3.4에 나타내었다.

Table 3.3 Characteristics of raw water

Parameter	Unit	Range
pH	(-)	6.7~7.1
Turbidity	(NTU)	5.0~5.5
TP	(mg/L)	2.0~3.5
PO <sub>4</sub> -P	(mg/L)	1.7~3.1

Table 3.4 Analytical method and instruments

Parameter	Unit	Analytical method and instruments
pH	(-)	pH meter (ORION, 420A)
Turbidity	(NTU)	Turbidity meter(HACH, 2100P)
UV <sub>254</sub>	(cm <sup>-1</sup> )	UV/Visible spectrometry (Shimadzu, UV-1800)
ICP	(mg/L)	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (Perkinelmer, Optima-8000)



### 3.2.4.1 탁도(Turbidity)

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU 농도의 표준용액으로 검량선을 작성하고 2차 표준액으로 한 번 더 측정하였다. 탁도는 cell 안의 기포가 생성되지 않게 주의하며 cell을 흔든 후 측정하였다.

### 3.2.4.2 인(Phosphorus)

총인(TP)은 과황산염 소화법(Standard Method 4500-PB 5)을 이용하여 산화하였으며, 산화되어 방출된 orthophosphate ion( $\text{PO}_4^{3-}$ )은 아스코르빈산법(Standard Method 4500-PE)에 따라 측정하였다. ortho-P 농도는 880 nm 흡광도에서 P 표준용액 검량선을 기준으로 UV/VIS(Shimadzu, UV-1800)로 측정하였다.

TDP(Total Dissolved Phosphorus)는 0.45 $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과하여 측정하고 DRP(Dissolved Reactive Phosphorus, dissolved ortho-P)는 가수분해 또는 산화성 소화(oxidation digestion)없이 아스코르빈산법에 의해 직접 측정하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 Al(III)가수분해 종 검량선 작성

본 연구에서 Zhou 외 연구자들(Zhou et al., 2006)이 제안한 페론 시약 제조 방법을 reagent A, Jing Zhang 외 연구자들(Jing Zhang et al., 2015)이 제안한 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가되지 않는 페론 시약 제조 방법을 reagent B로 표기하였다.

Fig. 4.1에서 Al(III) 가수분해 종을 정량 분석하기 위해 알루미늄 표준용액(Aluminum standard solution, 1000 mg/L)과 ferron 발색시약과의 반응에 따른 UV 측정값을 회귀 분석한 그래프이다. (a)는 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가된 제조 방법이며, (b)는 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가되지 않은 방법이다. 두 제조 방법 모두 저농도 알루미늄 표준용액에서 고농도 알루미늄 표준용액까지 상관계수가 0.999 이상으로 모두 높은 상관성을 나타내었다. 따라서 두 가지 제조 방법 모두 Al(III)가수분해종의 정량분석이 가능한 것으로 판단된다.

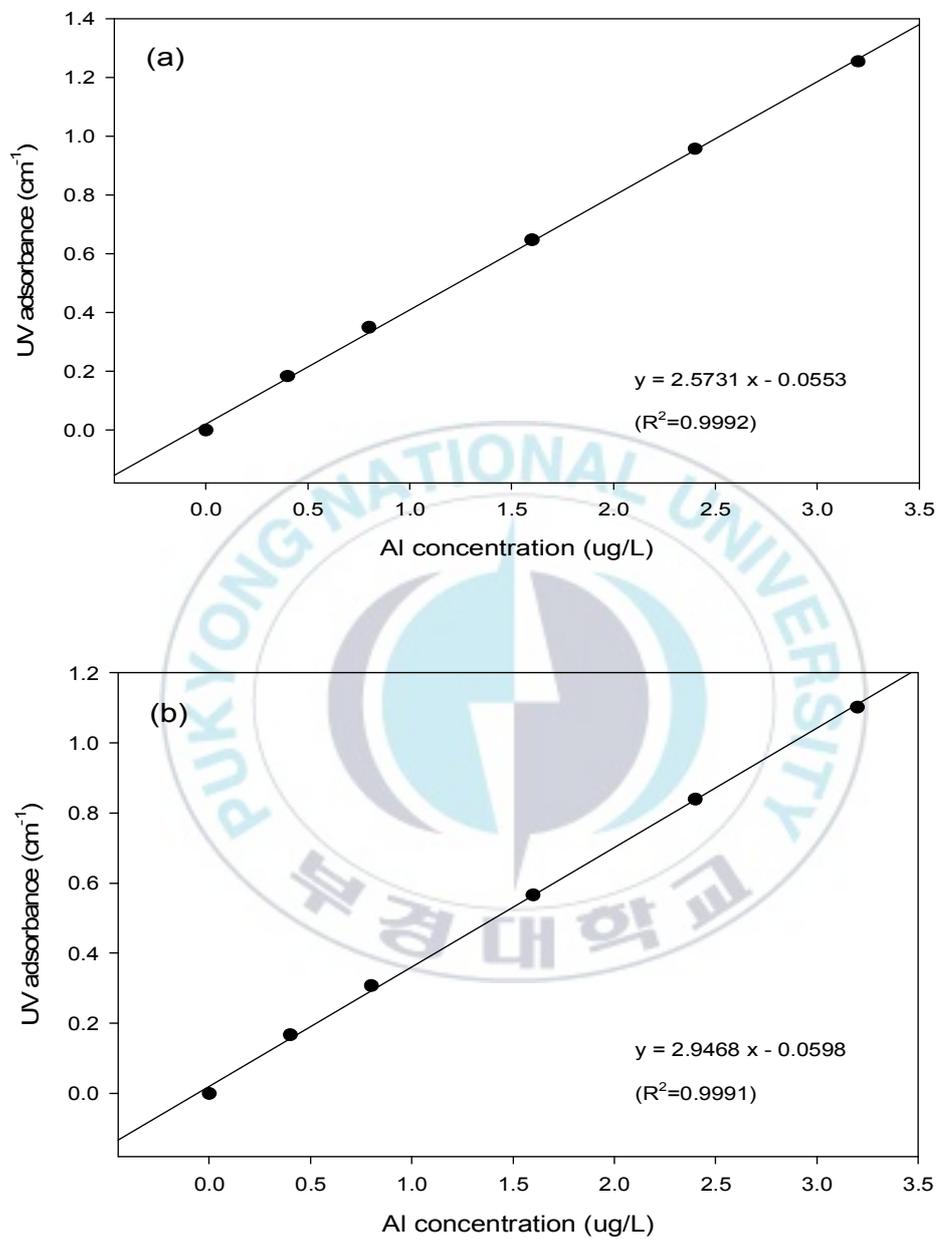


Fig. 4.1. Correlation of absorbance and standard Al solutions.

(a) using reagent A (b) using reagent B

## 4.2 Ferron 시약 제조 방법의 흡광도 안정성의 개선

Feng et al.,(2006)의 연구결과에서 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 추가되면 숙성시간에 따라 흡광도가 크게 변하는 연구결과를 제시하였다. 특히, 페론과 hydroxylamine의 반응속도가 느리기 때문에 시약 제조 후 처음 며칠 동안은 흡광도가 크게 변하는 것을 확인할 수 있었다.

Reagent B 발색시약 제조 후 흡광도 안정성을 살펴보았다. 발색시약 제조 시 10시간 교반 후 여과한 당일을 1일로 하여 7일간 370 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 결과는 Fig. 4.2에 나타내었다. Reagent A의 숙성기간(5~7일)을 고려했을 때, reagent B로 제조한 발색시약은 7일 동안의 흡광도 편차가 0.002, 정밀도가 0.13 %로 흡광도 변화가 없다고 판단되며, 완충제로 첨가된 sodium acetate, hydrochloric acid는 시간이 흘러도 페론 시약에 전혀 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 따라서 reagent B로 제조한 발색 시약은 제조 후 즉시 사용이 가능하고 안정성이 높아 PACl 응집제 제조 시 사용이 보다 더 용이할 것으로 판단된다.

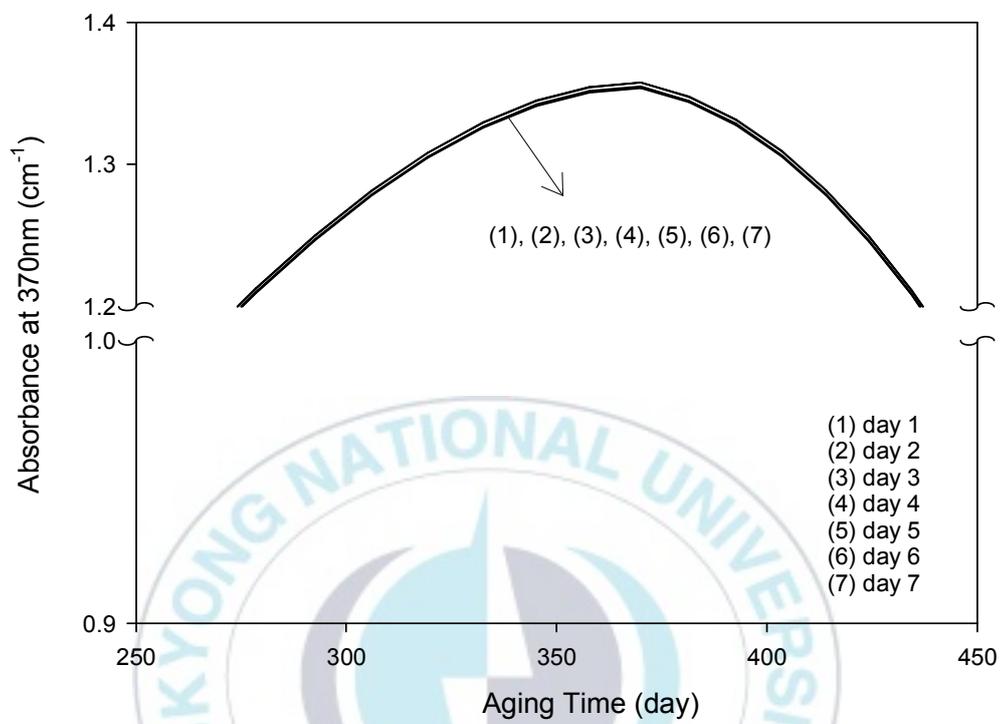


Fig. 4.2. Change in absorbance according to the aging time of the ferron colormetric solution reagent B.

### 4.3 Ferron 발색시약 제조에 따른 Al(III)가수분해 종 분포

Al(III)과 Ferron 시약은 착화합물을 형성하면서 반응시간이 증가함에 따라 흡광도가 증가하는 것이다. Al(III)과 ferron의 반응은 1차반응으로 식(4-1)로 표현된다.

$$A = A_0 + A_{b1}(1 - e^{-k_1t}) + A_{b2}(1 - e^{-k_2t}) \quad (4-1)$$

여기서,

-A=absorbance at time t

-A<sub>0</sub>=absorbance of Al<sub>a</sub>-ferron

-Al<sub>b</sub>=Al<sub>b1</sub>+Al<sub>b2</sub>

-A<sub>b1</sub>=absorbance of Al<sub>b1</sub>-ferron

-A<sub>b2</sub>=absorbance of Al<sub>b2</sub>-ferron

-k<sub>1</sub>=1/t<sub>1</sub>; k<sub>2</sub>=1/t<sub>2</sub> ; t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub> are the reaction time of Al<sub>b1</sub> and Al<sub>b2</sub>

위 식(4-1)로부터 Al(III)가수분해종의 정량적 결과를 산출하였다.

Reagent A와 reagent B에 따른 염기도별 Al(III)가수분해종 함량 비교 결과는 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1. Characteristics of Al(III) hydrolyzed species of PACls and alum according to other reagents

Reagent	r ([OH]/ [Al])	염기도 (%)	Al <sub>a</sub> (%)	Al <sub>b</sub> (%)	Al <sub>c</sub> (%)
A	Alum	0	86.3	13.7	0.0
	0	0	94.3	5.7	0.0
	1.5	44.0	31.7	62.8	5.5
	2.0	64.8	4.6	87.7	7.7
	2.5	87.8	96.6	3.4	0.0
B	Alum	0	89.4	10.6	0.0
	0	0	93.8	6.2	0.0
	1.5	44.0	25.4	62.8	11.8
	2.0	64.8	9.4	85.0	5.6
	2.5	87.8	0.0	92.0	8.0

Fig. 4.3은  $r=2.5$  PACl을 reagent A와 reagent B의 Al-Ferron 반응 을 알아보기 위하여 시간에 따른 흡광도 변화로 나타낸 것이다. 초기 흡광도는 monomeric species( $Al_a$ )와 ferron이 반응하여 점차적으로 증가했고 이후 polymeric species( $Al_b$ )와 ferron이 반응하여 증가한 것으로 판단된다. 두 방법 모두  $r=2.5$  PACl은 급격한 pH의 증가로 인해 monomeric species가 거의 존재하지 않았으며, polymeric species가 reagent A, reagent B 각각 96.6 %, 92.0 %로 다량 함유되어있다(Fig. 4.4). 이러한 결과는 polymeric species( $Al_b$ )가 대부분을 이루는 Trinh(2012) 연구결과와 비슷한 함유율을 확인할 수 있었다. 이는 착화합물이 거의 이루어진 지점에서 주입되는 염기로 인해 polymeric species( $Al_b$ )가 precipitate species( $Al_c$ )로 전이됨에 따라 나타난 결과이다(Han, 2000).

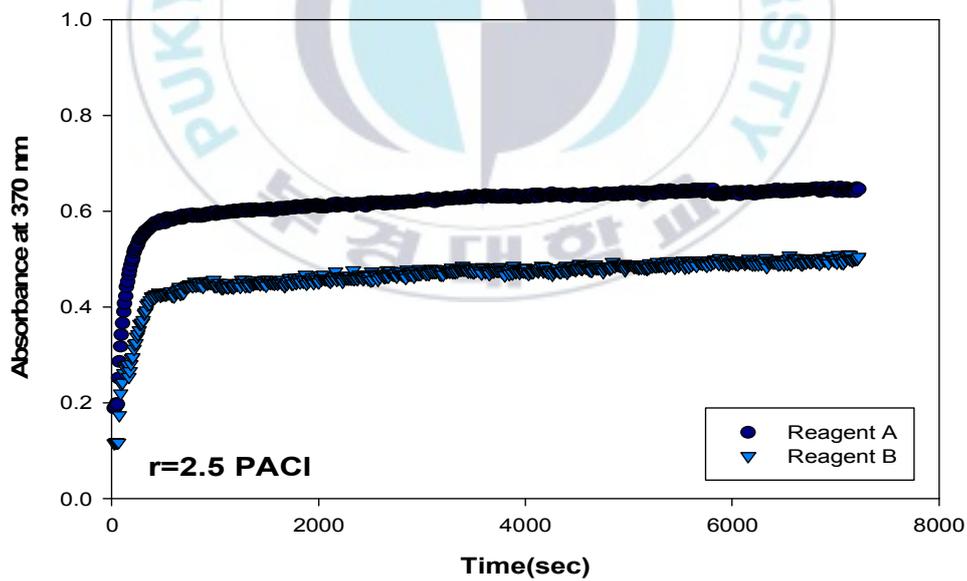


Fig. 4.3 Absorbance versus the reaction time of ferron for  $r=2.5$  PACl.

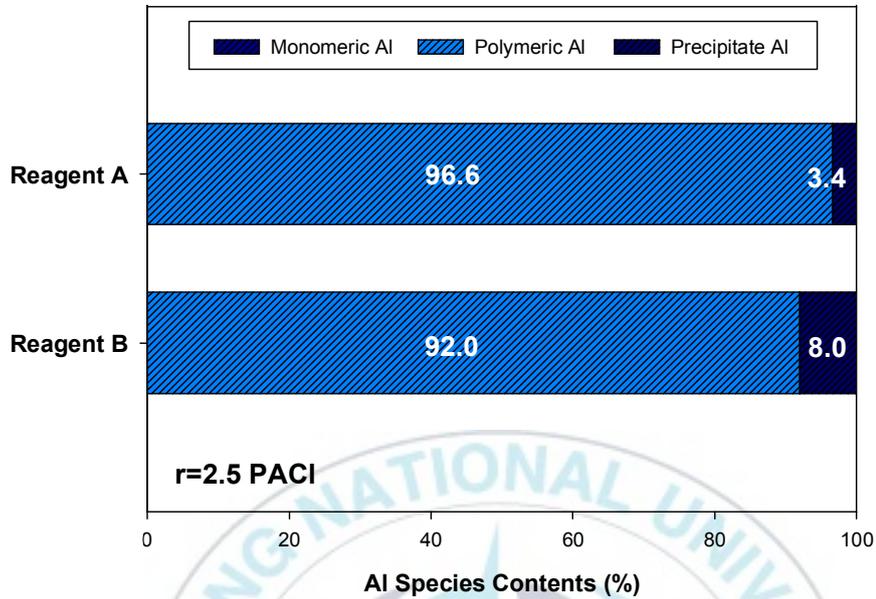


Fig. 4.4 Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of  $r=2.5$  PACl.

다음으로 Fig. 4.5는  $r=2.0$  PACl을 reagent A와 reagent B의 Al-Ferron 반응을 알아보기 위하여 시간에 따른 흡광도 변화로 나타낸 것이다. 두 방법 모두 비슷한 양상의 반응을 보이며, 응집제로서 중요한 Al(III) 가수분해 중인 polymeric species( $Al_b$ )가 reagent A, reagent B가 각각 87.7%, 85.0%로 나타났다(Fig. 4.6).

Monomeric species( $Al_a$ )은 reagent A, reagent B가 각각 4.6%, 9.4%로 다소 차이를 보이는데 이는 Zhang et al.,(2015)에서 아직까지 monomeric species을 결정하는 시간에 대한 연구가 확립되지 않았다고 제시하였으며, 그에 따라 본 연구에서 monomeric species( $Al_a$ )의 함유율은 가변적일 수 있다고 생각되어진다. 그러므로 비반응성인 precipitate species( $Al_c$ )은 흡광도 변화가 이루어지는 반응성 monomeric speci

es( $Al_a$ )와 polymeric species( $Al_b$ )가 변함에 따라 함유율이 변한다.

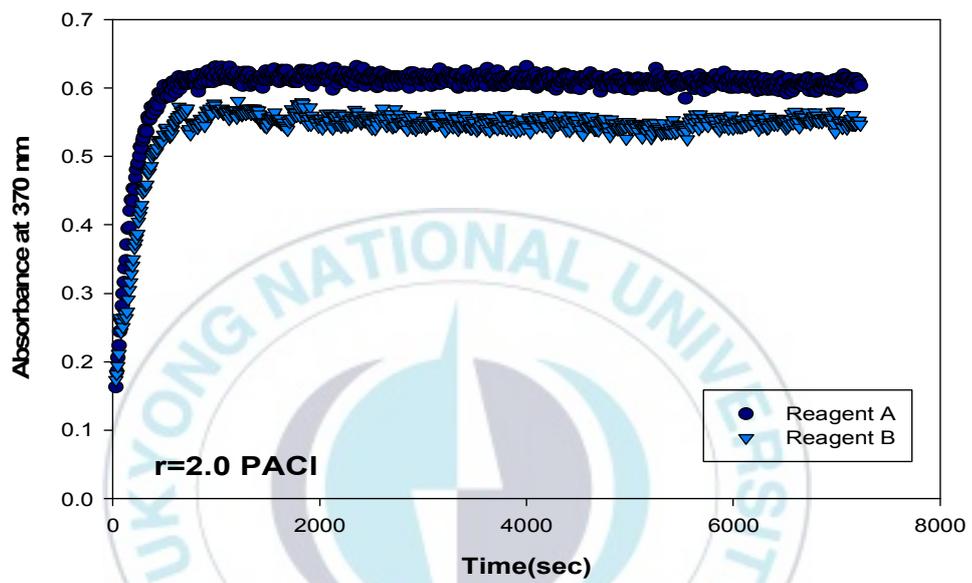


Fig. 4.5 Absorbance versus the reaction time of ferron for  $r=2.0$  PACl.

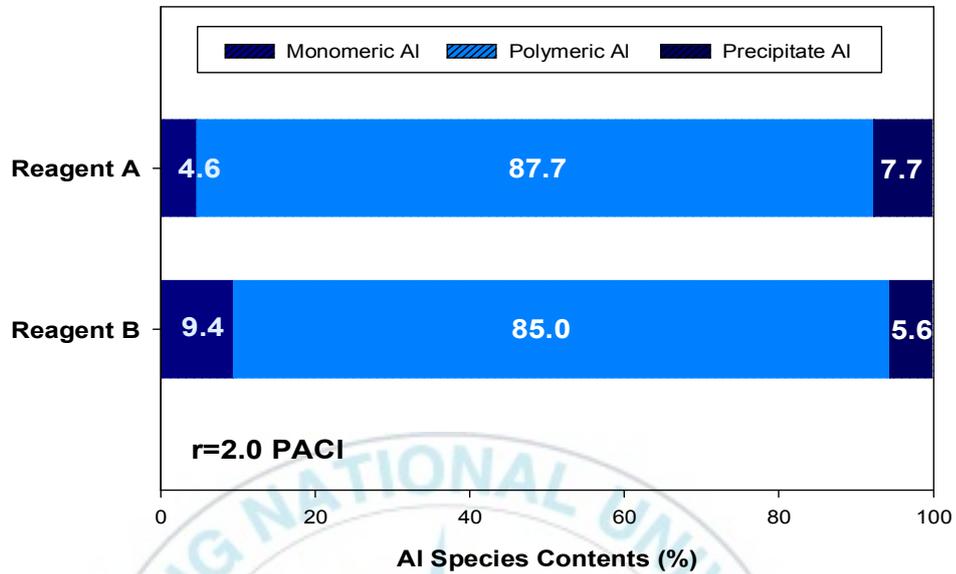


Fig. 4.6 Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of  $r=2.0$  PACl.

Fig. 4.7에서는  $r=1.5$  PACl의 reagent A와 reagent B의 비교를 위해 시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. Reagent A와 reagent B 모두 polymeric species를 62.8 % 함유하고 있으며, monomeric species는 31.7 %, 25.4 % 마지막으로 precipitate species는 5.5 %, 11.8 %로 monomeric species와 precipitate species는 reagent A, reagent B 서로 함유율 차이가 보였다(Fig. 4.8). 이러한 결과 또한 monomeric species를 결정하는 시간에 따른 결과라 판단된다.

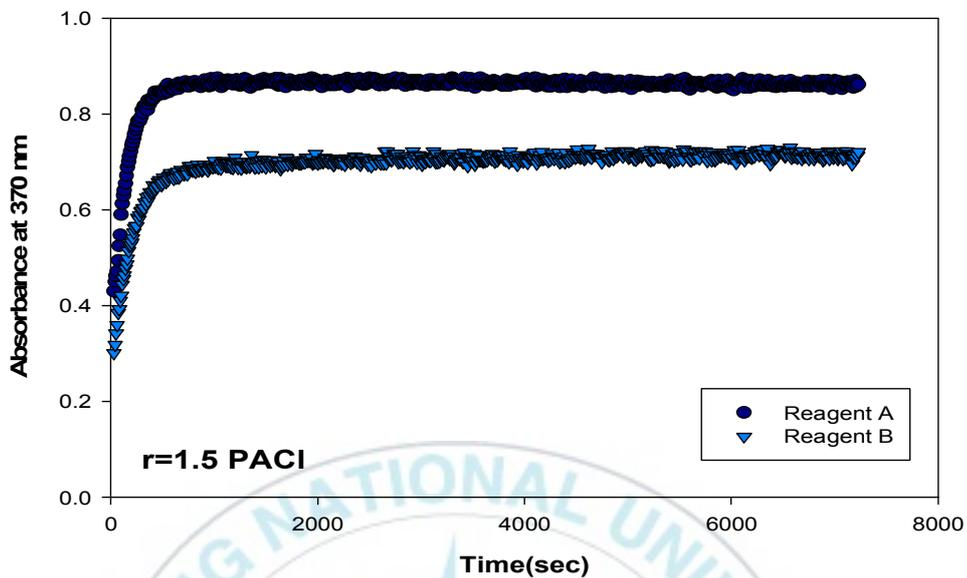


Fig. 4.7. Absorbance versus the reaction time of ferron for  $r=1.5$  PACl.

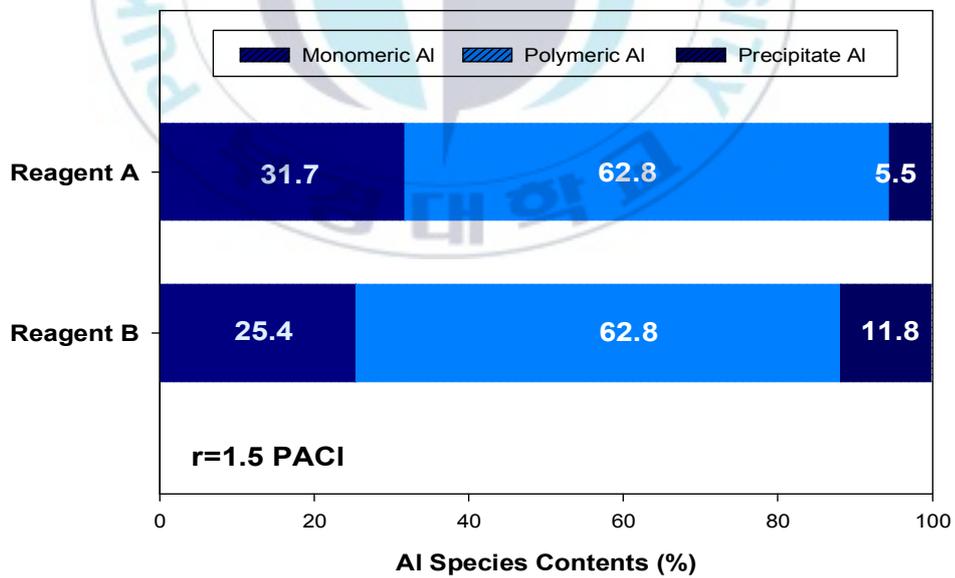


Fig. 4.8. Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of  $r=1.5$  PACl.

r=0 PACl의 경우 비교를 위하여 alum( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ )의 Al중 분포에 대해 비교 실험을 진행하였고 Fig. 4.9와 Fig. 4.10에 나타내었다.

Ferron 시약을 주입하고 반응 직후 종결되어 흡광도가 일정한 것을 확인하였고 Fig. 4.11와 Fig. 4.12에서와같이 monomeric species가 대부분을 차지하고 있다. r=0 PACl은 Trinh(2012)의 연구결과에서도 ferron 시약이 30초 반응 후 흡광도 변화가 나타나지 않아 monomeric species로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한 alum의 경우 Han(2000)의 연구결과에 의하면 monomeric species가 90 %~97 %를 유지하는 것으로 나타났다.

Monomeric species가 주종을 이루는 alum과 r=0 PACl은 수중 입자의 전하중화 능력이 적어서 낮은 탁도 제거율을 나타낸다(Bertsch, 1987). 반면에 monomeric species가 수중에서 가수분해되면 precipitate species를 형성하고 이때 인과의 침전물을 형성하여 수중의 인 제거에 효과적이라고 알려져있다(Parker and Bertsch, 1992a). 이처럼 Al(III)가수분해 중 분포는 인의 제거와 연관성이 많다. 양전하를 띠는 polymeric species가 상대적으로 안정한 가수분해 생성물로  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 인 precipitate species를 형성하는데 한계가 있으나 monomeric species의 가수분해로 생성된  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 수중의 인과 흡착되어 뛰어난 인 제거 효율을 나타낸다(Trinh and Kang, 2013). 이에 따라 monomeric species를 함유한 응집제가 인 제거에 효과적인 것을 알 수 있다.

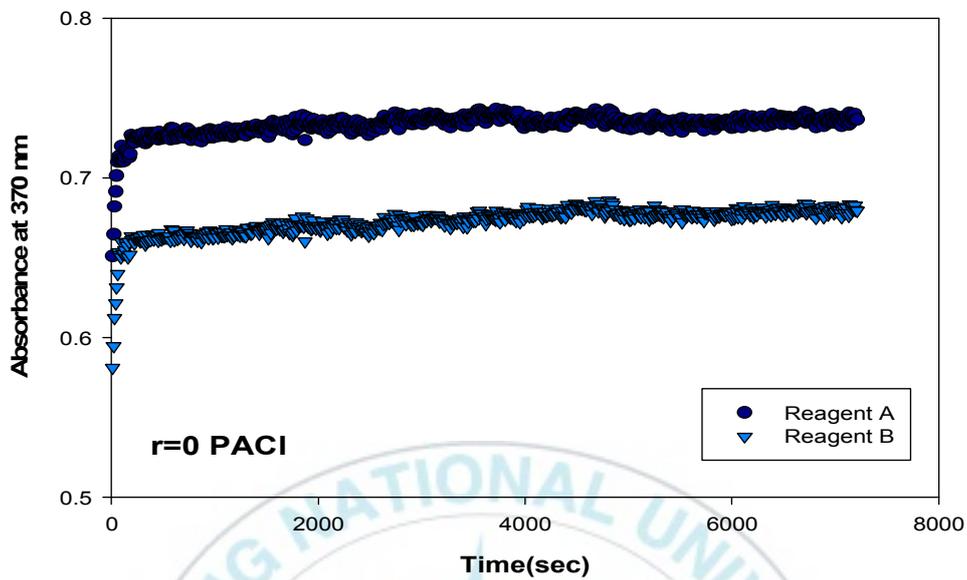


Fig. 4.9 Absorbance versus the reaction time of ferron for r=0 PACl.

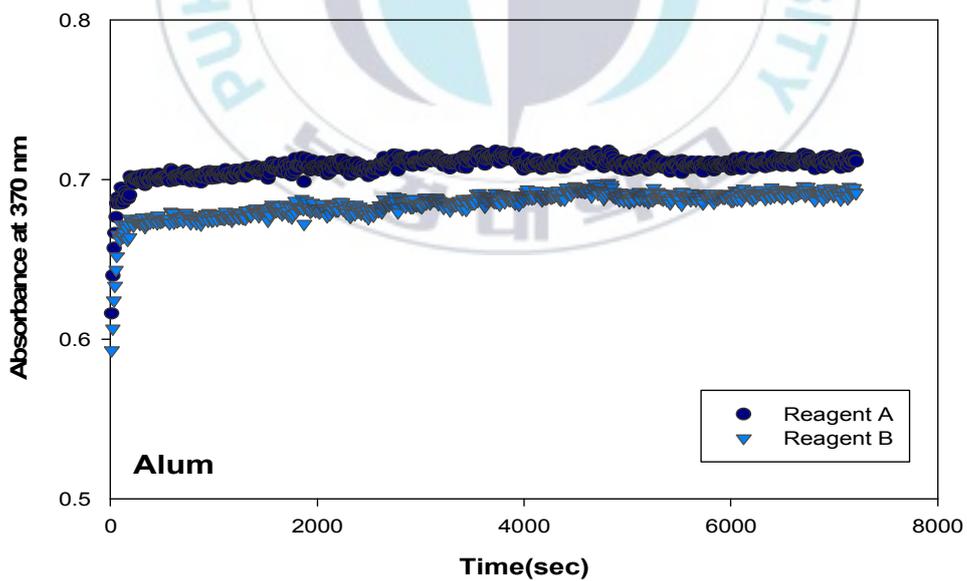


Fig. 4.10 Absorbance versus the reaction time of ferron for alum.

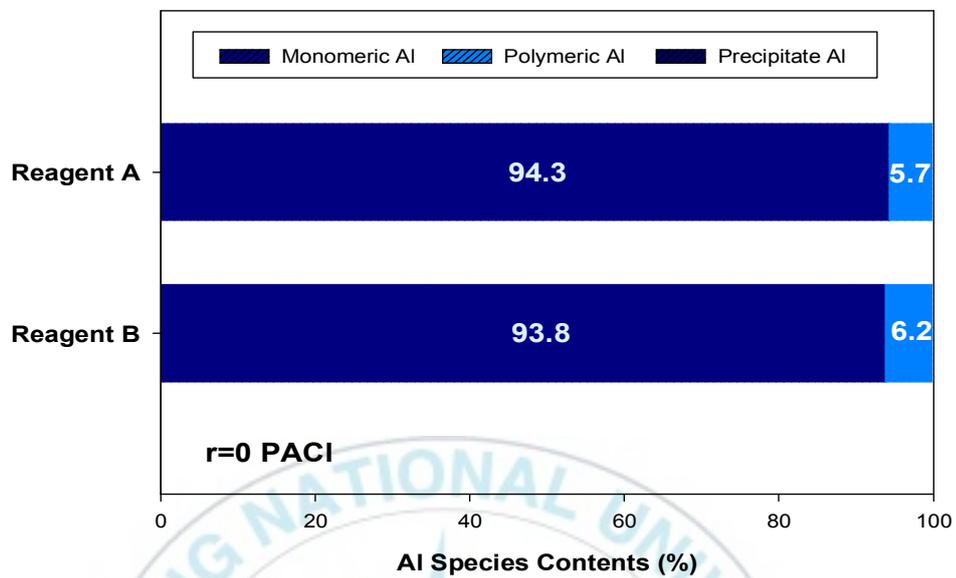


Fig. 4.11 Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of r=0 PACl.

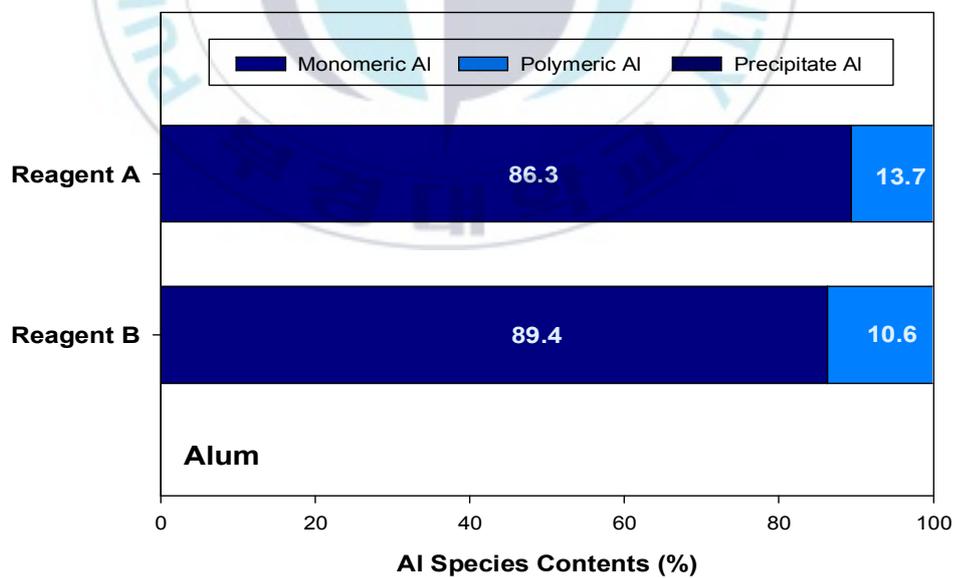


Fig. 4.12 Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of alum.

#### 4.4 Al(III)가수분해 중 분포에 따른 응집 특성

수중에서 탁도 및 인의 제거 효율과 Al(III)가수분해 중 분포와의 관계를 살펴보기 위해 응집 실험을 진행하였다. 응집제로는 polymeric species를 다량 함유한  $r=2.5$  PACl과 대부분이 monomeric species로 이루어진  $r=0$  PACl과 alum을 사용하였다.

Fig. 4.13는 응집제 주입량에 따른 응집제별 탁도 제거효율을 나타낸 것이다. 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거 효율은 향상되었으며, polymeric species가 많이 함유된  $r=2.5$  PACl은 90 % 이상의 높은 탁도 제거 효율을 보였다. 반면에,  $r=0$  PACl과 alum은 80 % 이하의 제거효율을 보였으며 이는 염기도가 높은 응집제일수록 첨가되는 염기로 인해 미리 가수분해된 PACl이  $Al_3O_4(OH)_{24}^{7+}$ 의 생성을 증가시키기 때문이다(Han, 2012). 또한 이미 가수분해가 이루어져 zeta potential 값이 높으므로 적은양의 응집제 주입만으로도 흡착 및 전화중화에 의한 응집이 동시에 일어난다.

그 결과 전 응집 pH 범위에서 높은 탁도 제거율을 나타낸다(Han, 2000). 하지만 형성된 floc의 크기가 크지 않고 과도한 주입으로 전하 반전이 발생하기 때문에 저탁도 수질 응집에 유리하며 고용량에서는 precipitate species( $Al_c$ )가 입자와 유기물을 흡수하여 큰 floc을 형성하여 효과적으로 탁도를 제거한다(Trinh, 2012).

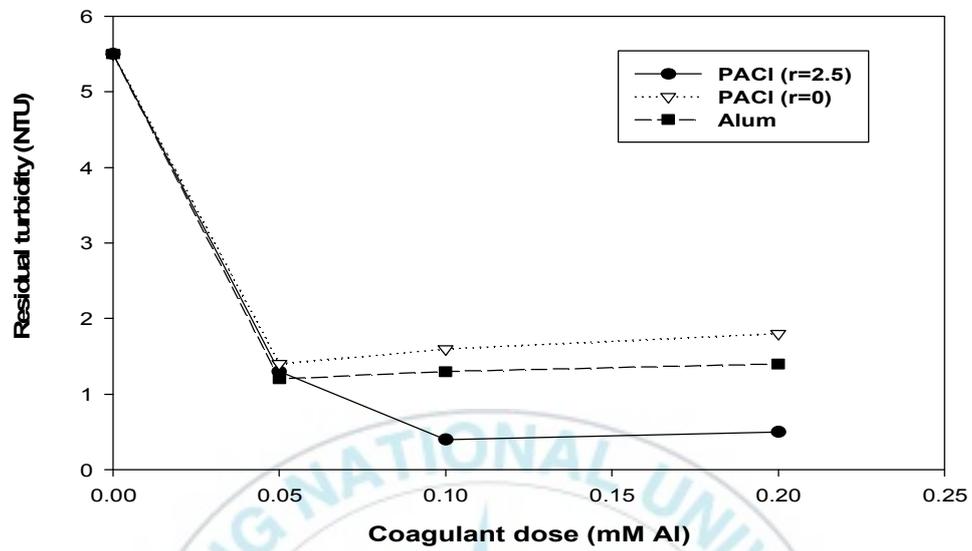


Fig. 4.13. Turbidity removal using different various coagulants.

하수에 존재하는 인의 형태는 대부분 용해성 인으로 DRP의 형태로 존재한다(Duan and Gregory, 2003).

Fig. 4.14는 응집제 주입량에 따른 응집제별 DRP의 제거효율을 나타냈으며, 응집제 주입량은 Al mol/P mol 비로 나타내었다. Monomeric species가 대부분 함유된 r=0 PACl과 alum의 DRP 제거 효율은 65 %~90 % 이상으로 가장 높게 나타났으며, r=2.5 PACl은 50 % 이하의 낮은 제거 효율을 나타내었다.

Trinh and Kang(2013)의 연구에서 응집제 주입량이 증가할수록  $PO_4^{3-}$ 와 Al이온의 복합체 형성을 증가시켜 인 제거효율이 선형적으로 증가한다고 보고하였다. Polymeric species는 응집에 있어서 효과적인 Al(III)가수분해종으로 알려져 있지만 인 제거에 있어서는 아무런 효과를 나타내지 못했으며 오히려 monomeric species( $Al_3$ )가 높은 인 제거율을 보였다(Trinh and Kang, 2013).

이처럼 응집제마다 각각 다르게 존재하는 Al(III)가수분해종의 특성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 같은 % 염기도 응집제마다 상이한 Al(III)가수분해종 분포를 나타낸다는 연구결과(Youn, 2009)를 보였으며 Al(III)가수분해종의 특성을 빠르게 파악하여 수처리에 적절한 응집제를 선정할 필요가 있다.

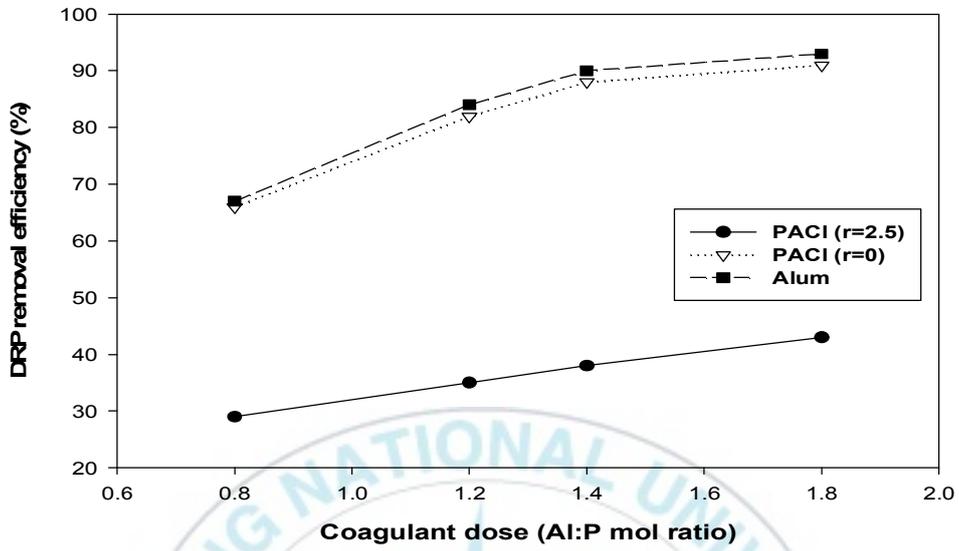


Fig. 4.14. DRP removal efficiency using various coagulants.

## 제 5 장 결 론

Ferron 분석시 시약제조에 있어서 Hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약의 첨가 유무에 따른 Al(III) 가수분해 종의 함량을 비교 분석 하였다. 제조한 PACl을 사용하여 각 염기도에 따른 Al(III) 가수분해 종의 분포를 확인하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) Ferron 발색시약 제조 방법인 reagent A, reagent B 모두 알루미늄 표준용액과 ferron 시약의 반응에 따른 UV 측정값이 저농도 알루미늄용액에서 고농도 알루미늄용액까지 상관계수가 0.999 이상의 높은 상관성이 나타냈다.
- 2) Hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가되는 reagent A의 경우 5~7일간의 ferron 시약의 숙성기간이 필요한 반면, reagent B의 경우 혼합되는 10시간 후 흡광도를 비교한 결과 7일간의 흡광도 차이가 없었다. 따라서 reagent B는 시약 제조 후 숙성시간이 필요 없는 것으로 나타나 ferron 시약으로 사용이 더욱 적절한 것으로 나타났다.
- 3) Ferron 발색시약 제조에 따른 Al(III)가수분해 종 분포를 확인한 결과  $r=2.5$  PACl은 polymeric species가 reagent A, reagent B가 각각 96.6 %, 92.0 %로 나타났으며  $r=2.0$  PACl은 polymeric species가 reagent A, reagent B가 각각 87.7 %, 85.0 %로 나타났다.  $r=1.5$  PACl은 polymeric species가 62.8 %로 일치했으며,  $r=0$  PACl 및 alum의 경우 monomeric species가 reagent A, reagent B 각각 94.3 %, 93.8 %, 86.3 %, 89.4 %로 유사하게 나타났다.

4) Polymeric species를 대부분 함유한  $r=2.5$  PACl과 monomeric species를 대부분 함유한  $r=0$  PACl 및 alum의 탁도, 인 제거효율을 살펴본 결과, polymeric species가 많은 응집제일수록 탁도 제거효율이 높게 나타났으며, monomeric species가 많은 응집제는 인 제거에 효과적인 것을 확인하였다.

결론적으로 reagent B 제조 방법의 Al(III)가수분해 중 분포가 기존의 페론 발색시약 제조 방법과 유사한 결과를 나타내므로 PACl 제조 시 현장 사용에 적용 가능하며, 숙성기간이 필요 없어 더욱 용이할 것으로 판단된다.



## 참고문헌

- APHA, AWWA and WPCF, (2017). *Standard Method of the Examination of Water and Wastewater* (23th ed.), Washington, D.C., USA.
- Amirtharajah, A. (1987). Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas.
- Akitt, J. W., Greenwood, N. N., & Khandelwal, B. L. (1972a). Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of sulphato-complexes of the hexa-aquo aluminum ion, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1226-1229.
- Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L., & Lester, G. D., (1972b). <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo aluminum(III) cation, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 604-610.
- Baes, C. F., & Mesmer, R. E. (1976). *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York.
- Bersillon, J. L., Hsu, P. H., & Fiessinger, F. (1980). Characterization of Hydroxy-Aluminum Solutions<sup>1</sup>. *Soil Science Society of America Journal* 44, 630-634.
- Bertsch, P. M. (1987). Conditions for Al<sub>13</sub> formation in partially neutralized aluminum solutions, *Soil Science Society of America Journal*, 51(3), 825-828.

- Bertsch, P. M., Layton, W. J., & Barnhisel, R. I. (1986). Speciation of hydroxy-aluminum solutions by wet chemical and aluminum-27 NMR methods. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1449-1454.
- Bottero, J. Y., Cases, J. M., Fiessinger, F., & Poirier, J. E. (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solution, 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 84, 2933-2939.
- Changging, Y., Dongsheng, W., Xiaohong, W., Jiuhul, Q., & Gregory, J. (2009). Modified Ferron assay for speciation characterization of hydrolyzed Al(III): a precise k value based judgment *Water Sci. Technol*, 59(4), 823-832.
- Clark, M. M., David, R., & Wiesner, M.R. (1987). Effect of micromixing on product selectivity in rapid mix, *Proc. AWWA Annual Conf.*, Kansas City, Mo, Jun.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *Water treatment : Principles and design*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 563.
- Davenport, W. H. (1949). Determination of aluminum in the presence of iron, *Annal, Chem.*, 21, 710-711.
- Dempsey, B. A., & Men, X. (1989), Bench-scale production, characterization and application of PAS, AWWARF Final Report, Denver, Colo.
- Duan, J. M., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100-102, 475-502.

- Feng, C., Bi, Z., & Tang, H. (2015). Electrospray ionization time-of-flight mass spectrum analysis method of polyaluminum chloride flocculants. *Environ Sci Technol*, 49(1), 474–480.
- Feng, C., Shi, B., Wang, D., Li, G., & Tang, H. (2006). Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* 287, 203-211
- Feng, C., Tang, H., & Wang, D. (2007). Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of  $^{27}\text{Al}$  NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 305, 76-82.
- Feng, C., Wei, C., Wang, S., Shi, B., & Tang, H. (2007). Speciation of hydroxyl-Al polymers formed through simultaneous hydrolysis of aluminum salts and urea, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 303 (3), 241–248.
- Flaten, T. P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, 55 (2), 187–196.
- Fратиello, A., Lee, R. E., Nishida, V. M., Schuster, R. E. (1968). Proton magnetic resonance coordination number study of aluminium(II), beryllium(II), gallium(III), indium(III), and magnesium(II), in water and aqueous solvent mixtures. *Journal of Chemical Physics* 48, 3705-3711.

- Han, S. W. (2000). Production and application of polymeric inorganic coagulants for water treatment. Ph. D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, 1–229.
- Han, S. W., & Kang, L. S. (2010). Removal mechanism of phosphorus in wastewater effluent using coagulation process, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 32(8), 774–779.
- Han, S. W., & Kang, L. S. (2016). Comparison of Fe(III) coagulants and their characterization for water treatment, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 38(4), 169–176.
- Han, S. W., Lee, C. H., Lee, J. K., & Kang, L. S. (2012) Change in the removal efficiency of total phosphorus by the basicity of Al (III) coagulant, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 26(2), 229–236.
- Hem, J. D., & Roberson, C. E. (1967). Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. U.S. G.P.O.
- Jardine, P. M., & Zelazny, L. W. (1986). Mononuclear and Polynuclear Aluminum Speciation through Differential Kinetic Reactions with Ferron. *Soil Science Society of America Journal* 50, 895–900.
- Kim, S. G., Son, H. J., Lee, J. K., Yeom, H. S., & Yoo, P. J. (2017). Evaluation of streaming current detector(SCD) and charge analyzing system(CAS) for automation of coagulant dosage determination, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 39(4), 201–207.
- Lee, S. K. (1998). The production, Characterization, and Application of Polymeric Aluminum Coagulant for Water Treatment, Master. Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea. 1–94.

- Letterman, R. D., & Asolekar, S. (1990). Surface ionization of polynuclear species in Al(III) hydrolysis– I titration results, *Water Res.*, 24(8), 931.
- Letterman, R. D. (1981). Theoretical principles of flocculation, *Seminar Proceedings, AWWA Sunday Seminar Series, AWWA Annual Conference*, st. Louis, June.
- Letterman, R. D. (1991). Filtration strategies to meet the surface water treatment rule. AWWA, Denver CO.
- Lin, J. L., Ika, A. R., & Tseng, C. C, (2020). Effect of in-situ formed Al hydrates through long-term aging on enhanced particle destabilization by PACl coagulation. *Journal of Environmental Sciences* 92, 200-210.
- Liu, H., Hu, C., Zhao, H., & Qu. j. (2009). Coagulation of humic acid by PACl with high content of Al<sub>13</sub>: the role of aluminum speciation. *Separation and Purification Technology* 70, 225–230.
- Maki, H., Baba, K., Oh, Y. J., & Mizuhata, M. (2021). Analysis of hydrolysis reaction of aluminum polynuclear complex with Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions by quantitative multinuclear NMR and evaluation of coagulation behavior of model sludge water. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 630(5), 127623.
- Miller, R. G., Kopfler, F. C., Kelty, K. C., Stober, J.A., & Ulmer, N.S. (1984). The occurrence of aluminum in drinking water. *Journal of the American Water Works Association*, 76(1), 84–91.
- Ministry of environment, (2017). Standards and indication of water treatment agents, Notification No.2017–190, 7–14.

- Nordstrom, D. K., & May, H. M. (1996). Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminum Species, in: Sposito, G. (Ed.), The environmental chemistry of aluminum. CRC Press, Boca Raton, Florida, 39–80.
- Ohno, K., Kadota, E., Matsui, Y., Kondo, Y., Matsushita, T., & Magara, Y. (2009). Plant capacity affects some basic indices of treated water quality: multivariate statistical analysis of drinking water treatment plants in Japan. *Journal of Water Supply: Research & Technology–AQUA*, 58(7), 476–487
- Parker, D. R., & Bertsch, P. M. (1992a). Identification and quantification of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation using ferron, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 908–914.
- Parker, D. R., & Bertsch, P. M. (1992b). Formation of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Envi. Sci. & Technol.*, 26(5), 914–921.
- Parker, D. R., Kinraide, T. B., & Zelazny, W. (1989). On the phytotoxicity of polynuclear hydroxyl–aluminum complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 789–796.
- Parthasarathy, N., & 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.
- Pernitsky D. J., & Edzwald J. K. (2003) Solubility of polyaluminum coagulants. *J. Water Supply: AQUA*, 52(6), 395–406

- Pouillot, M., & Stuy, H. (1992). High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production, *Water Supply*, 10(4), 133–153.
- Sarpola, A., Hietapelto, V., Jalonen, J., Jokela, J., Laitinen, R. S., & Ramö, J. (2004a). Identification and fragmentation of hydrolyzed aluminum species by electrospray ionization tandem mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 39(10), 1209–1218.
- Sarpola, A., Hietapelto, V., Jalonen, J., Jokela, J., Laitinen, R. S., & Ramö, J. (2004b). Identification of the hydrolysis products of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by electrospray ionization mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 39(4), 423–430.
- Shen, Y. H., & Dempsey, B.A., (1998). Synthesis and speciation of polyaluminum chloride for water treatment. *Environment International* 24, 899–910.
- 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.
- Snoeyink, V. L., & Jenkins, D. (1980). *Water chemistry*, John Wiley and Sons, N.Y.
- Song, Y. G. (2007). A study of Al(III) hydrolysis species characterization and organic matter removal mechanism under various coagulation condition. Ph.D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, 1–172.
- Stumm, W. & Morgan, J.J., (1981). *Aquatic Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and sons, NY.

- Tang, H. X., & Luan, Z. K. (1996). The differences of behavior and mechanism between pre-polymeric inorganic flocculants and traditional coagulants, in: Hahn, H.H., Hoffmann, E., degaard, H. (Ed.), Chemical Water and Wastewater treatment IV – Proceedings of the 7th Gothenburg Symposium Edinburgh. Springer-Verlag: New York, 83-93.
- Tang, H.X., Wang, D.S., & Xu, Y., (2004). Optimization of the concepts for polyaluminum species.
- Tasi, P. P., & Hsu, P.H. (1984). studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-feron reactions and sulfate precipitation, *J.Soil. soc. Am.* 48, 59-65.
- Tian, C., Feng, C., & Feng, Q. (2021). The identification of Al nanoclusters by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), *Sci. Total. Environ.*, 754.
- Trinh, T. K., & Kang, L. S. (2013). Coagulation of phosphorus: effects of Al(III) species ( $Al_a$ ,  $Al_b$ , and  $Al_c$ ), *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 485-492.
- Trinh, T. K. (2012). Application of Aluminum based coagulants for the Treatment of Turbidity and Natural organic matter in Surface water and the Treatment of Phosphorus in Sewage effluent. Ph.D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, pp. 1-22.
- Trinh, T. K., & Kang, L. S. (2013). Coagulation of phosphorus: effects of Al(III) species ( $Al_a$ ,  $Al_b$ , and  $Al_c$ ), *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 485-492.

- Tsai, P. P., & Hsu, P. H. (1984). Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation, *Soil Sci. Soc. Am.*, 48, 59-65.
- Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., & Gregory, J. (2004). Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl, *Colloids Surf. Physicochem. Eng.*, 243, 1-10.
- Yu, W., Gregory, J., & Campos, L. (2011). Breakage and re-growth of flocs: effect of additional doses of coagulant species, *Wat. Res.*, 45(20), 6718-6724.
- Youn, K. H., (2009). The study of coagulation characteristic for commercial coagulants using the analysis of Al(III) hydrolytic species. Master. Thesis, Pukyong National University, Busan, Korea. 1-90.
- Zhang, J., Ren, Y., Chang, F. & Shi, Q. (2015). Determination Time of the Mononuclear Aluminum Species in the Hydroxyl Polyaluminum Solution by Ferron (7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid)-Timed Spectrometry, *Spectroscopy Letters*, 48(5), 359-366.
- Zhao, H. Z., Liu, C., Xu, Y., & Ni, J. R., (2009). High-concentration polyaluminum chloride: Preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species, *Chemical Engineering Journal* 15, 528-533.
- Zhou, W., Gao, B., Yue, Q., Liu, L., & Wang, Y., (2006). Al-Ferron kinetics and quantitative calculation of Al(III) species in polyalumi

nium chloride coagulants. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. As  
p. 278, 235-240.

