



# 중금속 폐수처리인 Ferrite Process에 관한연구<sup>②</sup>

김신조·윤제용 / 서울대환경대학원

## 2. Ferrite 생성 반응의 조건검토

1) R값( $2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ )의 변화에 따른 생성 조건

Ferrite의 생성 최적조건은 NaOH와  $\text{FeSO}_4$ 를 가하여 얻어지는  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 현탁액을 형성하는 R값( $2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ )의 조건에 크게 지배된다. 본 실험에서는 반응온도  $65^\circ\text{C}$ , 반응시간 30분, 공기산화량은  $3\ell/\text{min}$ ,  $\text{FeSO}_4$ 을 0.24Mole로 고정시킨 후, R값을 0.5~4까지 변화시켜서 얻은 반응생성물을 X-Ray 회절 분석, 전자현미경 분석, 자기적성질 측정에 의한 Ferrite 최적조건의 검토를 하였다.

### ① X-Ray 회절 분석

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 X-Ray 회절의  $2\theta$  값 및 intensity 값을 ASTM<sup>(31)(32)</sup>에서 계산하여 Fig.3 및 Fig.4에 도시한다.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 maximum 특성 peak는  $2\theta=41.4^\circ(311)$ 에서  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 maximum 특성 peak는  $2\theta=24.73^\circ(110)$ 에서 나타난다.

R값의 변화에 따른 Ferrite의 X-Ray 회절 결과는 다음 Fig.5와 같다. R값이 1인 X-Ray 회절분석 결과에서 peak는  $2\theta$ 의 범위가  $10^\circ\sim 80^\circ$ 에서 전부 7개로  $2\theta$ 가  $21.3^\circ(111)$ ,  $35.1^\circ(220)$ ,  $41.4^\circ(311)$ ,  $50.7^\circ(400)$ ,  $62.9^\circ(422)$ ,  $67.3^\circ(511)$ ,  $73.8^\circ(440)$ 에서 나타난다.

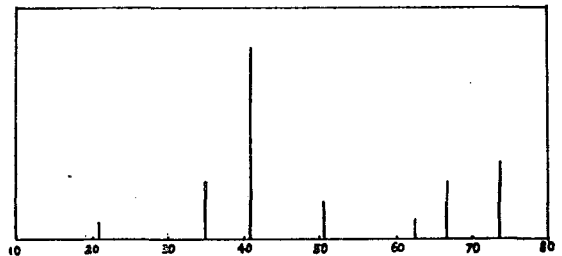


Fig.3. X-Ray Diffraction of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

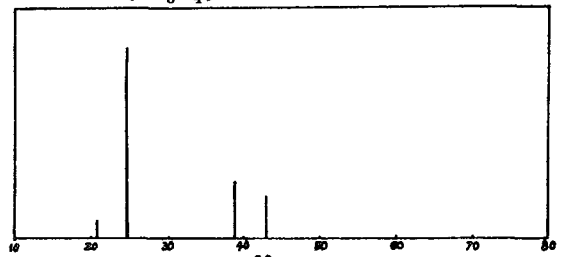


Fig.4. X-Ray Diffraction of Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

(a)  $R>1$ 의 생성조건에서 형성된 Ferrite의 분석

$\alpha\text{-FeOOH}$ 의 maximum 특성 peak의 위치  $2\theta=24.73^\circ(110)$ 에서는 R값이 1보다 증가하면  $R=1.25$ 에서 나타나고, 점차로 증가하다가 감소하고 있다. 한편  $2\theta=41.4^\circ(311)$ 에서 그 intensity가 R값이 1에 접근함에 따라 증가함을 볼 수 있다. 즉,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 형성이 증가하

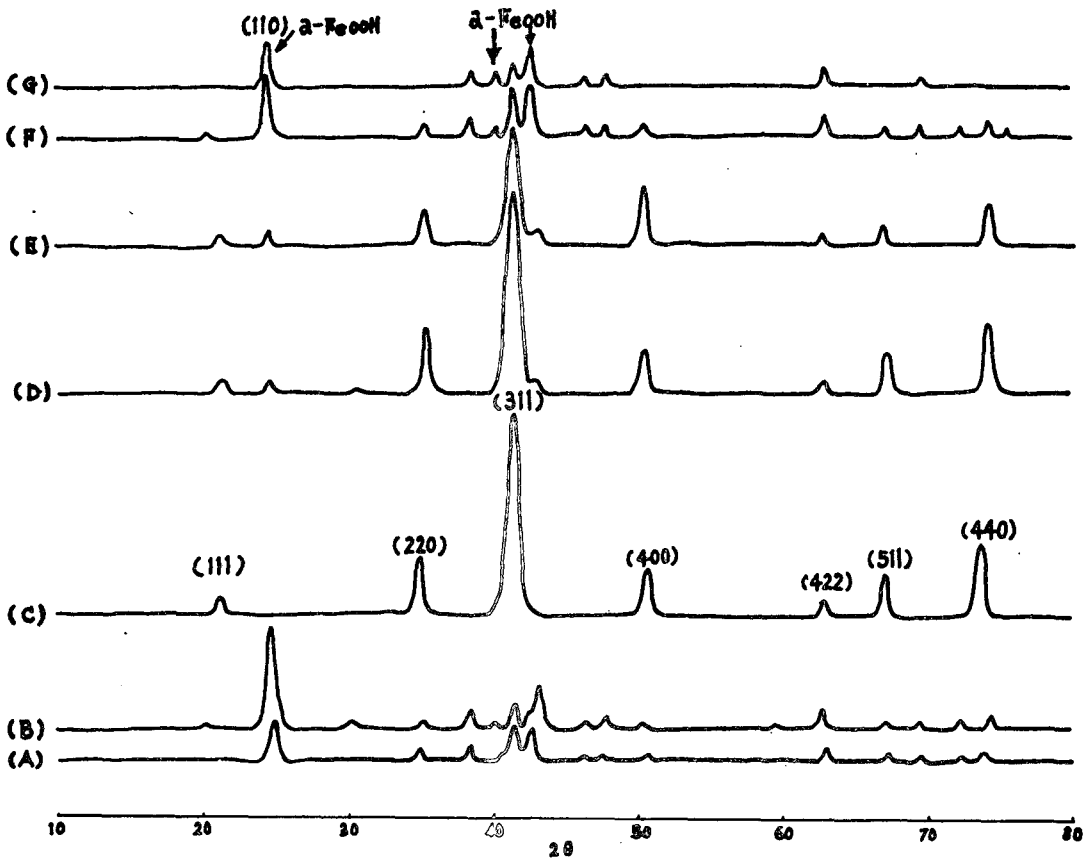


Fig.5. X-Ray Diffraction patterns of reaction products with various of  $R(2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4)$ .

- (A)  $R=0.5$                       (B)  $R=0.75$                       (C)  $R=1.0$   
(D)  $R=1.25$                       (E)  $R=1.5$                       (F)  $R=2$   
(G)  $R=4$

고 있음을 알 수 있다.

(b)  $R < 1$ 의 조건에서 생성된 Ferrite의 분석

$R=0.5$ ,  $R=0.75$ 인 경우는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 maximum 특성 peak의 위치  $2\theta = 41.4^\circ(311)$ 에서

peak intensity가  $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 maximum 특성 peak  $2\theta = 24.73^\circ(110)$ 보다 작게 나타나고 있다.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 maximum 특성 peak는  $R$ 값이 1에 접근함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table.2. The typical compounds of iron oxide.

물 질	결정형	자성	색상	X-Ray 밀도( $g/cm^3$ )	형상
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite)	육방정	비자성	적갈색	5.29	구-입방상
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemite)	입방정	강자성	다색	5.09	입방상(침상)
$\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)	직방정	비자성	황색	4.28	침상
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Magnetite)	입방정	강자성	흑색	5.24	구-입방상

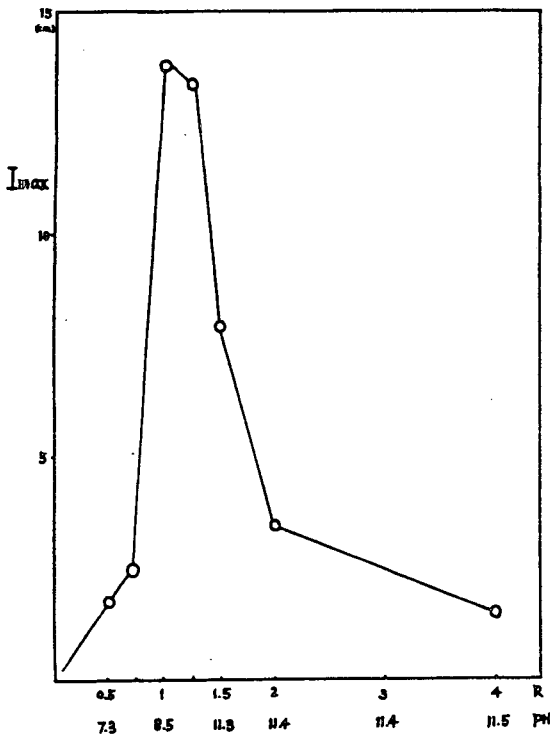


Fig. 6. The comparisons of maximum X-Ray peak intensity to the values of R.

(c) R=1의 조건에서 생성된 Ferrite의 분석

R=1인 때의 반응생성물은 Ferrite의 특성

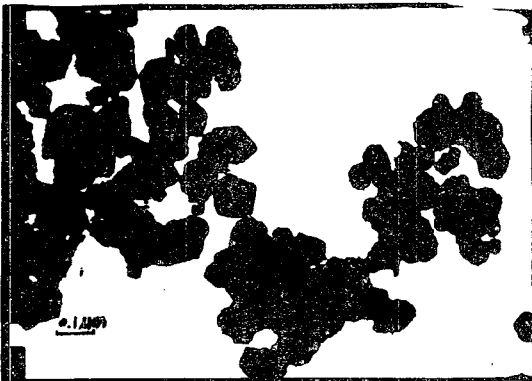


Fig. 7. Transmission Electron Micrograph of Ferrite with the condition of R=1 Value.

peak들이 선명하게 나타나고 있으며,  $\alpha$ -FeOOH의 특성 peak는 전혀 나타나고 있지 않다.

(d) R값에 따른 Ferrite X-Ray 회절

maximum peak의 Intensity 비교

Fig. 5에서  $2\theta = 41.4^\circ$ 의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 maximum peak Intensity를 R값의 변화에 따라 도시하면 다음 Fig. 6과 같이 R=1에서 가장 높은 Intensity를 나타낸다.

② 전자현미경 분석

Hand book<sup>33)</sup>에서 얻은 대표적인 철의 산화물 및 Magnetite, Goethite의 물성은 앞의 Table 2와 같다.

R값의 변화에 따른 반응생성물의 전자현미경 사진(66,000배)을 Fig. 7(R=1), Fig. 8(R<1), 및 Fig. 9(R>1)에 각각 나타내었다.

Ferrite의 생성 최적조건으로 R=1인 경우 Fig. 7에서 관찰할 수 있는 바와 같이 구형과 입방형으로 된 Ferrite를 볼 수 있다. 그러나 R값이 1보다 적을 때는 대부분 침상결정과 약간의 구형결정이 혼합되어 있을 뿐 대부분 Goethite( $\alpha$ -FeOOH)의 형성됨을 알 수 있다. 또한 R값이 1보다 크면 점차로 구형 및 입방형결정은 감소하고 대신 침상결정이 증가하여  $\alpha$ -FeOOH의 형성이 이루어진다. 따라서 R=1인 반응조건에서는 강자성을 가지는 Ferrite가 되고, R값이 1보다 적거나 크면 비자성의  $\alpha$ -FeOOH가 지배적으로 증가한다. 한편 R=1의 최적조건에서 입방형결정의 입자 크기는  $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ <sup>34)</sup>의 직경으로 비교적 크게 분포되어 있음을 볼 수 있다.(Fig. 7)

2) Ferrite생성에 미치는 반응온도 및 반응시간의 영향

Ferrite의 기본반응 조건은 상기한 바와 같이 금속이온의 종류와 농도, 2가의 Fe의 양, 알칼리량 및 공기산화의 조건 등에 의존하지만



(A)



Fig.8. Transmission Electron Micrographs of  $Fe_3O_4$  and  $\alpha$ - $FeOOH$  with various conditions; (A)  $R=0.5$  (B)  $R=0.75$

반응온도 및 반응시간, pH 등의 영향은 크다.

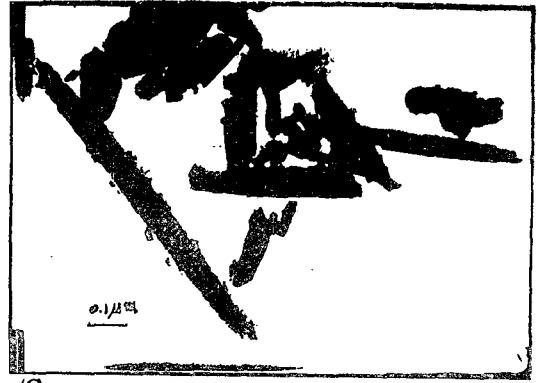
일반적으로 반응온도가 높을수록 또한 반응시간이 길수록 Ferrite의 형성은 최적조건을 나타낸다.<sup>35)</sup> 이 반응의 조건을 검토하기 위하여 각 온도, 시간에서 생성된 Ferrite의 X-Ray 회절의 maximum 특성 peak의 intensity 값



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig.9. Transmission Electron Micrographs of  $Fe_3O_4$  and  $\alpha$ - $FeOOH$  with various conditions; (A)  $R=1.25$  (B)  $R=1.5$  (C)  $R=2$  (D)  $R=4$

을 비교하였다. 이 때 기본 반응조건은  $R=1$ ,  $FeSO_4$  0.24 Mole., 공기산화량 3ℓ/min로 하여 실험하였으며 이것을 다음 Fig.10에 도시하였다. 또한 반응온도에 따른 경우는 반응시간을 30분으로 고정시켰고, 반응시간에 대한 경우는 반응온도를 65℃로 고정시켰다.

Fig.10에서 곡선(I)은 반응온도에 따른 X-Ray 회절의  $2\theta = 41.4^\circ(311)$  위치에서의 maximum peak intensity 관계곡선으로 65℃이상에서 가장 높은 Ferrite가 형성함을 볼 수 있다. 한편 곡선(I)의 최적조건에서 Ferrite 생성의 반응시간에 대한 maximum peak intensity와의 관계곡선(II)을 본다면 대체적으로 60분 이상에서 가장 좋은 Ferrite를 생성한다.

또한 이 결과를 Fig.11의 X-Ray 회절 분석에서 본다면 45℃ 이하의 낮은 온도에서는  $2\theta$

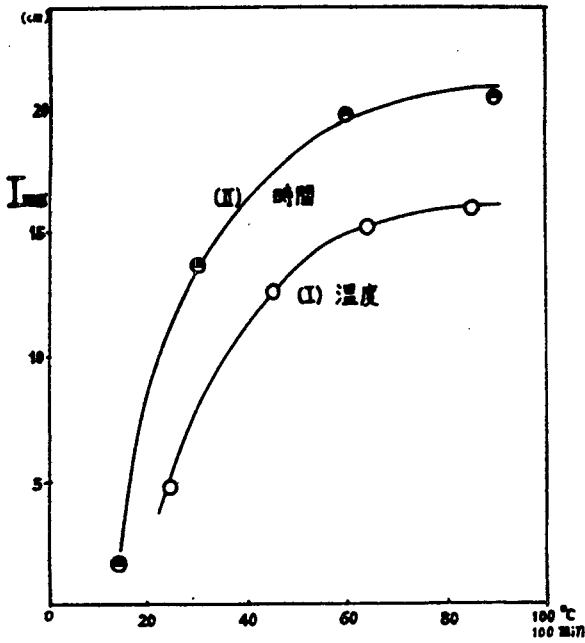


Fig.10. The comparisons between the maximum intensity of X-Ray peak and reaction temperature, reaction time having an effect on the formation Ferrite.

=16.4°(020) 위치에서  $r\text{-FeOOH}$ 의 peak가 나타난다. 이것은 Fig.12의 (A)25°C, (B)45°C의 전자현미경 관찰에서 침상결정인  $r\text{-FeOOH}$ 의 형성을 볼 수 있다. 그러나 반응온도가 높을 경우는 (C)65°C 및 (D)85°C에서 보는바와 같이 생성된 Ferrite는 구형입자로 관찰된다. 특히 Fig. 12의 (D)85°C에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 반응온도의 상승에 따라 증가하여 1500Å이상까지 달하고 있음을 본다. 이것은 Takada<sup>36)</sup>의 실험결과 보고와 잘 일치한다.

3) Ferrite생성과 자기적성질의 측정 비교  
 생성되는 Ferrite sludge가 강자성 물질이 되는 것은 Ferrite Process가 대개 Magnetic separator와 연결되어 중금속 폐수를 처리하는 것과 관련하여 중요하다.<sup>37)38)</sup> 따라서 물속의 중금속 이온을 Ferrite sludge화 하는 것 뿐만 아니라 HGMS(High Gradient Magnetic Separation) 장치를 통하여 그 sludge를 완전하게 고액분리하는 것 역시 폐수처리 System에 못지 않게 중요하다. 또한 최근 HGMS법이 짧은 시간내에 많은 부하량을 처리할 수 있게

되어 철강 폐수처리, 하천의 Activated sludge의 처리, 자기선광, 자원채취 등 많은 응용연구가 이루어지고 있다.<sup>39)40)</sup>

Ferrite sludge의 자기적성질 측정은 X-

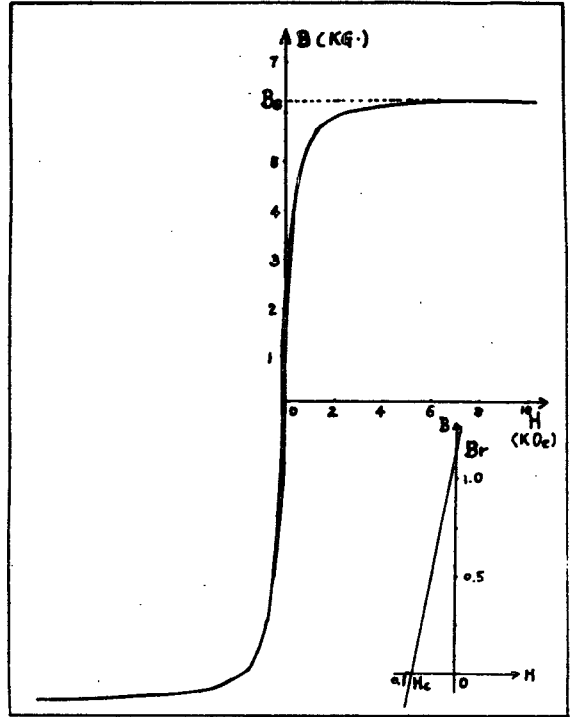


Fig.13. The Magnetic Hysteresis loop of reaction product at 85°C(Sample A).

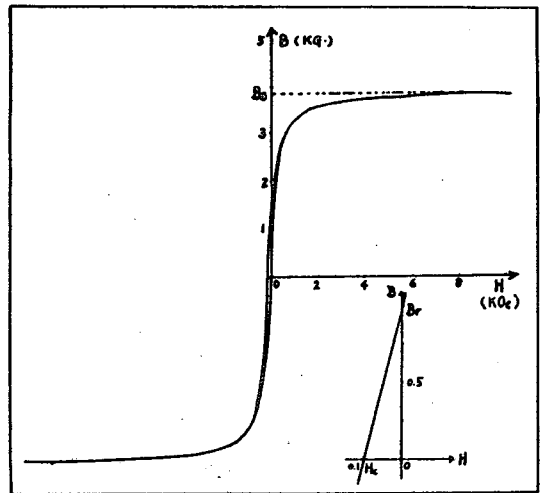


Fig.14. The Magnetic Hysteresis loop of reaction product at 25°C(Sample B).

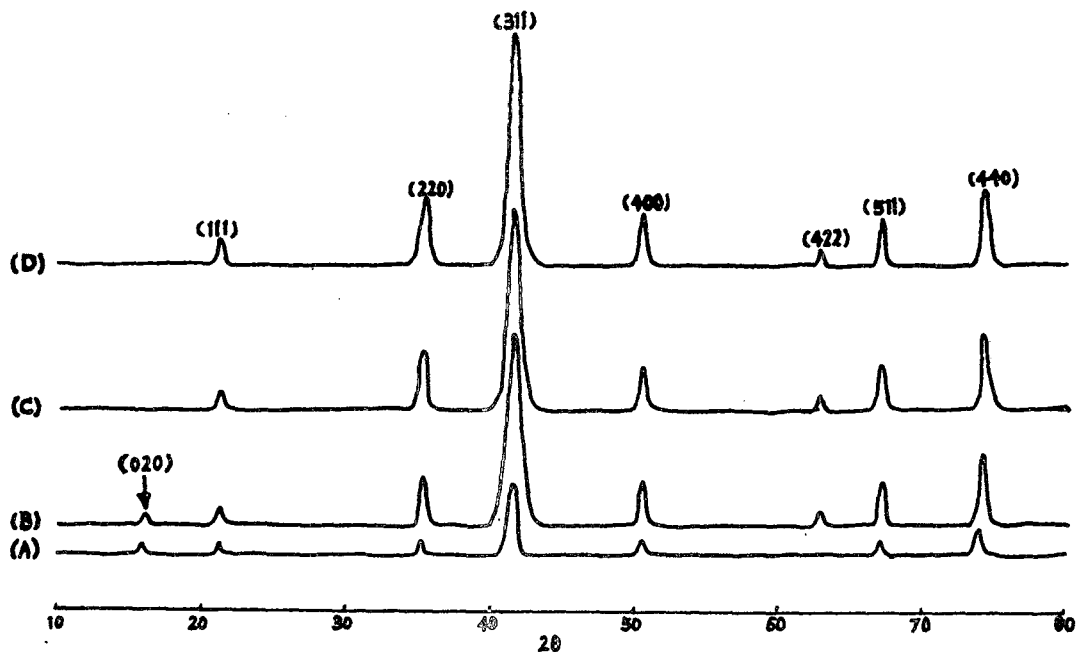


Fig.11. The X-Ray diffraction patterns of the reaction products at various temperature ; (A) 25°C (B) 45°C (C) 65°C (D) 85°C

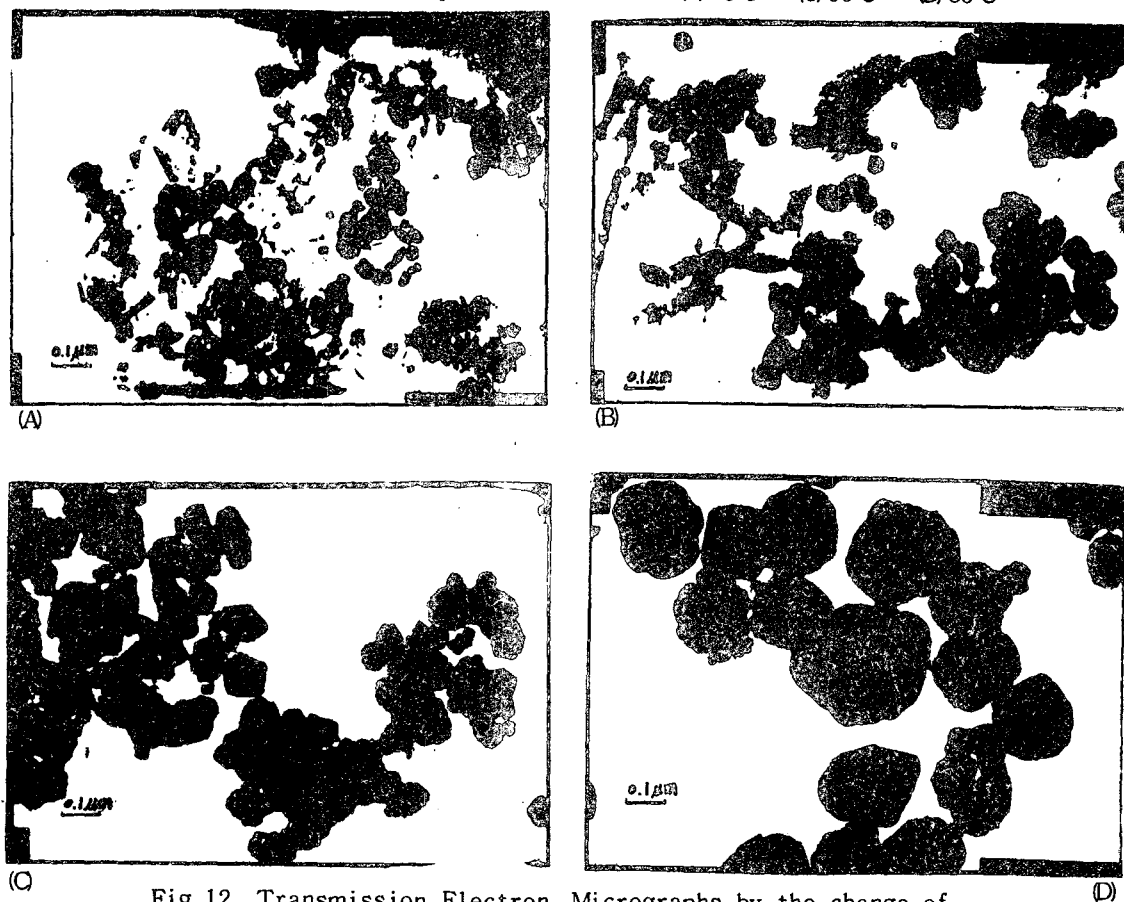


Fig.12. Transmission Electron Micrographs by the change of reaction temperature ; (A) 25°C (B) 45°C (C) 65°C (D) 85°C

Ray 회절 분석에서 intensity가 상대적으로 차이가 나는 Sample A(R=1, FeSO<sub>4</sub> 0.24 Mole., 85°C, 90 min., 3ℓ/min.)과 Sample B (R=1, FeSO<sub>4</sub> 0.24 Mole., 25°C, 30 min., 3ℓ/min.)을 Magnetic hysteresis loop tracer 을 이용하여 보자력(Coercive force, Hc), 잔류자기(Retentivity, Br), 포화자기(Saturation Magnetization, Bs)를 측정하였다. Fig. 13은 Sample A에서 생성된 Ferrite, Fig. 14은 Sample B에서 생성된 Ferrite의 자기 이력곡선이며, 오른쪽 하단은 원점 부분을 확대한 그림이고, 그 측정치를 비교하면 다음 Table 3과 같다.

여기에서 Br와 Bs에는 비중량( $cm/g$ )을 곱하였으며, 부피는 각각  $3cm^3$ 이었으며 무게는 Sample A가 5.1154g, Sample B가 4.6542g이었다. Fig. 13, 14에서 보는 바와 같이

**Table.3. The comparisons of Hc, Br and Bs and Bs between reaction products at 85°C and 25°C**

	Sample A	Sample B
Hc	90 Oe	100 Oe
Br	674 G·cm/g	645 G·cm/g
Bs	3695 G·cm/g	2385 G·cm/g

Sample A, B의 Ferrite 형성 정도와 상관없이 폐수처리수 중의 Ferrite sludge의 magnetic separation에 가장 영향을 미치는 증분투자율( $\Delta B/\Delta H$ , incremental permeability)  $\mu_{in}^{4b}$ 이 큰 값을 나타내고 있어 HGMS법에 의한 처리에 적합한 Ferrite sludge임을 알 수 있다.

또한 Bs의 값으로부터는 Ferrite의 형성 정도를 알 수 있다.

〈다음호에 계속〉

오염되고 후회말고

늦기전에 환경보전

