

水酸化鐵 懸濁液에서 空氣酸化에 의한 重金屬이온의
Ferrite 生成에 관한 研究

李盛鎬 · 玄龍範 · 金秀生*

서울保健專門大學 環境管理科
* 東亞大學校 環境工學科

A Study of Ferrite Formation by Aerial Oxidation of $Fe(OH)_2$ Suspension
of Aqueous Solution Containing Heavy Metal Ions

Sung Ho Lee · Yong Bum Hyun · Soo Saeng Kim*

*Dept. of Environmental Science & Technology
Seoul Health Junior College*

** Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University*

Abstract

This investigation was carried out on the study of Ferrite formation by aerial oxidation of $Fe(OH)_2$ suspension of aqueous solution containing heavy metal ions.

In this study the optimum reactionary condition of the Ferrite formation in Batch reactor was studied by aerial oxidation which are subjected to various reaction time and temperature, under the different kinds of $R(2NaOH/FeSO_4)$ Values, pH, Air flow rate, and Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio.

The optimum condition for the Ferrite formation in Batch reactor was such that residence Time was 90 min., Temperature $65^\circ C$, pH 11.0, Air flow rate $2.0 l/min$ and Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 4.0, which was observed by X-Ray diffraction analysis.

The relation R-value, pH and ORP affecting the formation of Ferrite is that the jump step in pH 11.0, when a amount of NaOH is added, is steady state to the formation of Ferrite.

Effect of R-value of $FeSO_4$ and $FeCl_2$ on the formation of Ferrite in different from each other the optimum condition of the in different from each other the optimum condition of the $FeCl_2$ is R-value 0.7, pH 11.0 and the $FeSO_4$ R-value 1.2, pH 11.0.

I. 緒 論

有害 重金屬을 含有한 sludge 를 미흡한 廢

棄物處理方法에 의해 處理한 후 埋立하거나 燒却處理 하므로써 有害 重金屬에 의한 環境汚染은 그 防止 對策이 시급히 要求되고 있다.

重金屬을 含有한 sludge 의 重金屬을 除去하

는 방법은 종래에는 凝集沈澱法 酸化·還元法이 주로 사용되었으나 요즘은 吸着處理法, 이온交還法, membrane filter 法等이 사용되고 있다.^{1~3)}

이러한 重金屬 處理方法들은 最終적으로 分離한 重金屬이 sludge 중에 포함되어 있으므로 이 sludge 를 埋立處分하였을 때 重金屬의 再溶出으로 因하여 地下水 汚染을 가져오게 되므로 sludge 의 堆肥化, 農地還元 등 再利用이 不可能하게 된다.^{3~5)}

그러므로 複雜한 重金屬을 含有한 sludge 에 對한 重金屬의 除去技術과 研究가 必要해졌으며 또 重金屬을 除去한 sludge 의 再利用은 많은 관심을 일으키고 있다.^{5~6)}

그중 sludge 의 堆肥化는 sludge 의 營養素를 作物이 利用하는 것도 重要하지만 sludge 의 有機物質이 土地改良劑(soil conditioner)의 역할을 하는 것이 더욱 重要하기 때문이다.^{10,11)}

sludge 를 再利用하기 위해서는 sludge 을 除去하는 方法도 重要하지만 除去된 重金屬이 再溶出되지 않도록 處理하는 方法의 研究가 더욱 重要하다.

Ferrite process 는 重金屬을 含有한 sludge 溶液에 一定量의 Fe^{2+} 와 Alkali 를 加하여 空氣酸化시키면 重金屬이온과 Fe^{2+} 이온이 結合하여 $M_xFe_{(3-x)}O_4$ 를 形成하여 spinel type Ferrite 가 되어 沈澱한다.^{11~17)}

이 黑色 Ferrite 는 磁性體이므로 magnetic saporator 을 利用하여 sludge 中の 重金屬을 有機物質과 分離할 수 있으므로 sludge 中の 有機物質을 堆肥化 등의 用利用이 가능하여지며, 또 여기에서 얻어지는 Ferrite 는 強磁性體이므로 精製하면 磁性材料로 利用할 수 있다.^{17~18)}

그리고 이렇게 結合된 Ferrite 는 重金屬의 再溶出이 되지 않으므로 Ferrite sludge 를 埋立處分하였을 때 重金屬의 溶出이 극히 적어 地下水의 汚染 등 2次公害를 防止할 수 있다.^{18~20)}

이와같은 연구는 kirt orthmer 가 Ferrite 生成과 構造, 利用度를 밝혔으며 Takada 와 kiyama 는 水溶液중에서 空氣酸化에 의한 Ferrite 生成을 實驗하였으며 Masao kiyama 는 廢水중 重金屬을 水溶液중에서 生成된 $Fe(OH)_2$ 를 空氣酸化하여 Fe_3O_4 로 生成하는 反應과 應用에 관한 研究를 하였다.^{20~30)}

kaneko²⁹⁾ 와 katsura²⁸⁾ 는 Mg-Ferrite 의 生成에 對하여 Katasura²⁸⁾ 와 Tamamura³⁰⁾ 는 $FeO_4-Fe_2TiO_4$ 의 生成에 對하여 各各 研究한 바 있으며 Uiter^{5,6)} Ferrite 法으로 廢水중에 重金屬과 CN이 共存되어 있는 狀態에서 處理하였으며, Berkowitz¹¹⁾ 는 Mn·Zn-Ferrite 의 處理效率를 各各 研究하였다.

그리고 M.Kiyama²²⁾ 등은 水溶液의 알칼리도와 溫度에 따른 Fe_3O_4 의 安全 生成領域을 提示하고 있으나 當量이상과 이하의 알칼리 添加에서의 Green rust 生成과 Ferrite 生成과의 關係 및 反應溫度, 時間과 Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 가 Ferrite 生成에 미치는 影響이 완전히 규명되어 있지 않다.

그래서 本 研究에서는 Ferrite 生成에 影響을 주는 $R(2NaOH/FeSO_4)$ value, pH, 酸化還元·電位(ORP)와 Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 및 空氣酸化에 要求되는 空氣 供給量을 檢討하여 Ferrite 生成의 最適反應條件을 알아내고 供給하는 鐵鹽의 種類를 바꾸었을 때 最適反應條件을 檢討하기 위해서 實驗을 한 結果 重金屬을 含有한 sludge 의 Ferrite 處理의 實用化를 위한 몇 가지 處理因子를 導出하였다.

II. 實 驗

1. 實驗裝置

本 實驗에서 使用한 實驗裝置를 試料가 反應槽內的 一定한 條件에서 反應物質의 理化學的인 酸化·還元反應을 觀察할 수 있도록 Fig.1 과 같은 回分式 實驗裝置로 製作하였다. 反應

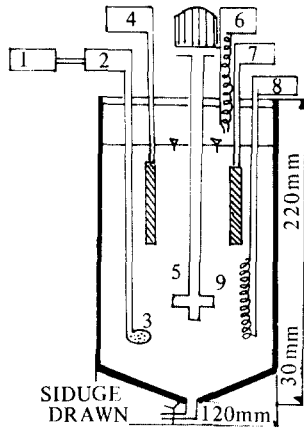


Fig. 1. Schematic batch flow reactor used in this study

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| 1. air compressor | 2. air flow meter |
| 3. air distributor | 4. thermometer |
| 5. plastic stirrer | 6. condenser |
| 7. platinum & calomel electrode | |
| 8. thermo controller | |
| 9. glass heater | |

槽은 아크릴 원통(內徑 15 cm)을 사용하여 용량을 2l로 만들었으며 反應物質이 充分히 混合하여 反應 할 수 있도록 교반기를 설치하고 溫度調節裝置와 空氣酸化를 위한 散氣裝置, 空氣流量 調節裝置를 하였다. 反應時 pH와 ORP를 測定하기 위하여 platinum electrode와 calomel electrode을 設置하고 뚜껑을 하여 冷却機를 부착하였다.⁵⁻¹⁶⁾

2. 運轉方法

本 實驗의 目的을 달성하기 위하여 試料溶液 2l을 反應槽에 넣고 $FeSO_4$ 濃度を 0.24mole로 固定한 후 NaOH 量을 調節하여 $R(2NaOH/FeSO_4)$ value를 0.2에서 2.4까지 0.2 단계로 變化시키면서 反應溫度를 $20^{\circ}C$ 에서 $90^{\circ}C$ 까지 $10^{\circ}C$ 단위로 變化시키고 空氣酸化를 위한 空氣注入量을 0.1l/min에 3l/min까지 0.5l/min 단계로 變化시켰다. 反應時間은 始作부터 10分 단계로 100分까지 단계별로 運轉하

였다. pH는 5에서 12까지 調節하고 ORP를 測定하면서 Ferrite生成을 實驗하였다.^{6,7)}

3. 試料 및 分析方法

反應溶液은 0.24mole $FeSO_4$ 또는 $FeCl_2$ 를 1l 넣고 NaOH를 넣어 $R(2NaOH/FeSO_4$ 또는 $FeCl_2)$ 를 0.2~2.4로 調製하였다. 試藥은 分析用 特級을 使用하였고, R -value는 $2NaOH/FeSO_4$ 의 mole比이다.⁷⁻⁸⁾

1) 水素이온濃度(pH)와 酸化·還元電位(ORP)測定

反應槽에 설치하여 反應中の pH와 ORP를 pH·ORP meter (Horiba, F-8L Japan)으로 測定하였다.³²⁻³⁴⁾

2) 重金屬이온 分析

反應液을 前處理한 후 鉸蟲종이로 거른 후 ICAP(Inductively coupled argen plasma) excitation atomic comp system (Jallel-ash co, LTD, USA)로 定量分析 하였다.¹⁻¹⁰⁾

3) 反應生成物의 分析

反應生成物을 $50^{\circ}C$ 에서 眞空乾燥시켜 X-Ray diffractometer (geiger fiex, rad-II A, rigaku, japan)로 測定하였다.^{2,3)}

測定條件은 Target Fe-K α , filter monocho-ro, voltage 30kv/15mA, slit RS 0.3mm, Scanning speed $1^{\circ}/min$ 로 하여 分析하고 JC-PDS(Joint comittee on powder diffraction standard)-wder diffraction data file for minerals의 standard card와 比較하여 分析 하였다.⁷⁻¹⁴⁾

III. 結果 및 考察

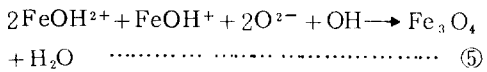
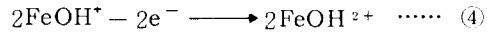
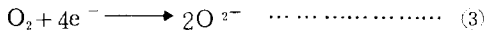
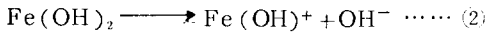
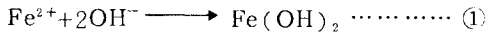
1. Ferrite 生成의 理論的 考察

ferrite는 鐵이온(Fe^{2+})과 2價의 金屬이온(M^{2+})과의 複合產物으로써 그 結晶構造의 差異로 spinel型($M^{2+}Fe_2O_4$), garnet型($3M^{3+}O \cdot 5Fe_2O_3$), magneto bite型($M^{2+}O \cdot 6Fe_2O_3$) 등

이 있는데 水溶液중에서 空氣酸化에 의하여 生成이 가능한 것은 spinel 型 ferrite 이다^{1~10)}.

ferrite는 一般的으로 $M^{2+} \cdot Fe_2O_4$ 이며 2價金屬이 重金屬이온(M^{2+})과 置換하여 生기는 複合酸化物的 全部를 말하며 spinel 構造를 갖는다. 이때 金屬이온으로써는 Mn, Zn, Fe, Ni, Cd, Cu, Pb, Cr, Co, Mg 등이며 이 金屬이온을 含有한 水溶液에 鐵(Fe^{2+})이온과 alkali를 加하고 溫度를 높이면서 空氣酸化시키면 spinel 型 ferrite($M_xFe_{(3-x)}O_4$)의 沈澱物을 얻는다. ferrite의 基本反應은 第1鐵이온을 含有한 水溶液에 알카리를 加하고 空氣酸化시켜 生成된 沈澱物은 그 生成條件에 따라 여러가지 鐵酸化物이 生成한다^{13~20)}.

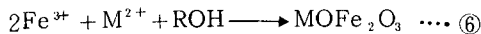
Kiyama^{16,17)} Kaneko²⁹⁾ 등은 ferrite 生成反應 단계에 生成하는 化學種은 다음과 같다고 하였다.



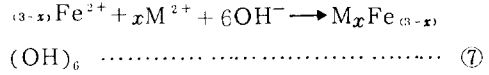
ferrite (Fe_3O_4)는 알카리를 當量이상으로 添加하여 空氣酸化하였을때 高温에서 生成되고 $\alpha-FeOOH$, $\gamma-FeOOH$ 는 低温에서 生成된다. 알카리를 當量이하로 添加하면 中性에서는 酸化反應으로 암청색의 green rust가 生成된다. 이때는 溫度를 높여도 $\alpha-FeOOH$, $\gamma-FeOH$ 가 生成되고 Fe_3O_4 의 生成은 적다고 報告하고 있다^{8~13)}.

spinel 型 ferrite 生成方法은 中和法과 酸化法이 있다^{8~10)}.

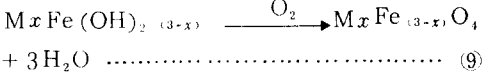
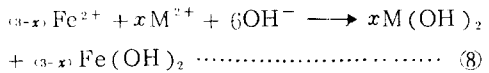
中和法은 3價의 鐵이온과 다른 2價 金屬이온을 水溶液중에서 알카리를 添加하여 生成시키는 方法이다.



酸化法은 2價鐵이온과 다른 金屬이온을 水溶液中에서 알카리를 添加하여 空氣酸化시켜 生成시키는 方法으로 混合 水酸化物 또는 이物質의 固溶體가 된다^{12~16)}.



이 水酸化物은 60°C이상의 溫度에서 空氣酸化시키면 再溶解하여 spinel ferrite가 生成된다.



이 反應條件의 因子는 金屬이온의 種類와 濃度, 2價鐵이온의 量, 알카리添加量, pH, 空氣酸化條件, 反應溫度와 反應時間이 가장 큰 影響을 미친다.^{20~30)}

2. Ferrite生成의 最適 反應條件

1) R-Value의 變化에 따른 影響

反應溫度 60°C, 空氣供給量 2l/min 反應時間 70分, $FeSO_4$ 0.24 M로 固定 시킨 후 $R(2NaOH/FeSO_4)$ value를 0.5~4.0 까지 變化시키면서 얻은 反應生成物을 X-ray 回折分析한 결과 $FeSO_4$ 와 NaOH를 加하여 形成되는 $Fe(OH)_2$ 水溶液의 $R(2NaOH/FeSO_4)$ value는 ferrite 生成에 큰 影響을 주는 것을 알 수 있었다. Fe_3O_4 와 $\alpha-FeOOH$ 의 X-ray 回折의 2θ 값과 Intensity 값을 JCPDS standard card에서 計算하여 Fig.2에 圖示하였다.^{2,3)}

Fe_3O_4 의 maximum Intensity (I_{max}) peak는 2θ 의 45.0 (511)에서 $\alpha-FeOOH$ I_{max} peak는 2θ 의 25.0 (110)에서 나타났다.

R-value의 變化에 따른 Ferrite 生成物을 X-ray 回折分析한 결과 Fe_3O_4 의 I_{max} peak와 $\alpha-FeOOH$ 의 I_{max} peak를 가장 Intensity가 큰 R-value가 1.2일때의 e_3O_4

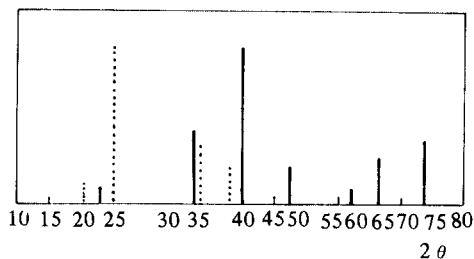


Fig. 2. Standard X-ray diffraction patterns
 — Magnetite (Fe_3O_4)
 - - - - - Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)

의 I_{max} peak을 基準으로 하여 相對的인 값을 計算하여 圖示하면 Fig. 3과 같았다.

여기에서 Fe_3O_4 의 I_{max} peak는 R-value가 1.2일때 가장 높은 Intensity를 나타내었고 반면에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 R-value 1.2보다 적거나 클때 가장 높은 Intensity를 나타냈으며 R-value가 1.2일때 가장 낮은 Intensity를 나타내었다. R-value를 變化시켜 反應시킨 反應生成物을 각각 X-ray 回折分析한 結果는 Fig. 4와 같았다.

R-value 1.2인 溶液에서 反應시킨 反應生成物質의 X-ray 回折分析은 2θ 가 22.3(111), 39.5(440), 45.0(511), 51.7(311), 63.5(220), 67.3(400), 73.8(422)에서 전부 7개의 Intensity peak를 나타냈다.

이 反應生成物은 Fe_3O_4 의 Intensity peak가 선명하게 나타났으며 $\alpha\text{-FeOOH}$ Intensity peak는 전혀 나타나지 않는 것을 보면 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 生成을 阻害하고 Fe_3O_4 의 生成을 원활하게 하는 狀態임을 알 수 있었다. 이 結果는 Takada 등의 ferrite 最適 生成條件이 當量點부근인 R-value 1.0부근의 結果와 비슷한 結果를 보여 주었다.

R-value가 1.2보다 클때와 적을때는 Fe_3O_4 의 I_{max} peak $2\theta = 45.0$ (511) peak의 Intensity가 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 I_{max} peak $2\theta = 25.0$ (110)보다 점점 작아지는 것을 볼 수 있었다. 즉 R-value가 0.75, 0.5로 적을때나

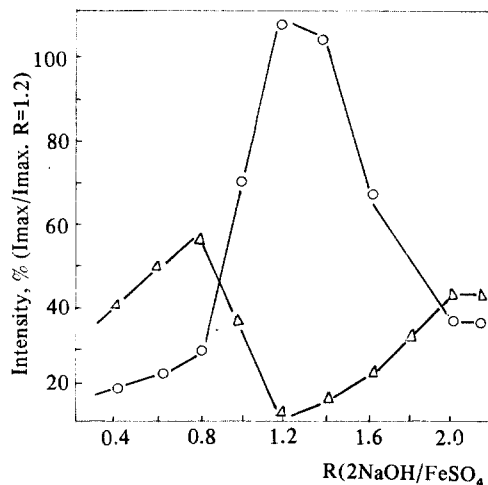


Fig. 3. Relative of the R-values on the specific maximum Intensity peak of X-ray diffraction on the samples after ferrite reaction.
 ○ : Fe_3O_4 △ : $\alpha\text{-FeOOH}$

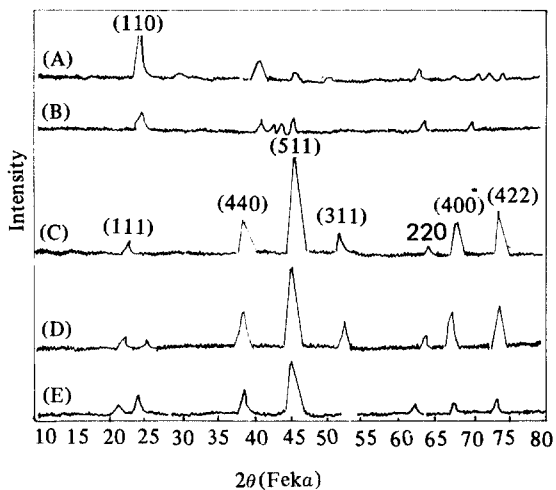


Fig. 4. X-ray Diffraction patterns of the Samples after Ferrite reaction with various of R-values
 (A) R 0.4 (B) R 0.8
 (C) R 1.2 (D) R 1.5
 (E) R 2.0

R-value 1.5, 2.0, 2.5, 3.0으로 커질때는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 生成이 增加하는 傾向을 보여주

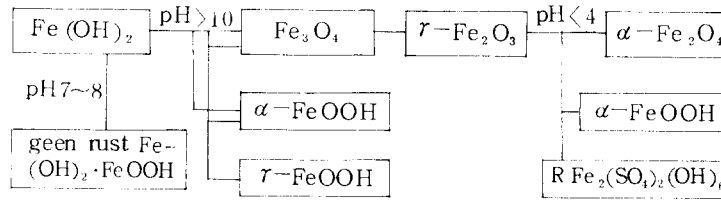


Fig. 5. Effect of pH (or equivalent of NaOH to FeSO_4) on the formation of various kinds of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitates

고 반대로 R-value가 1.2에 가까워 질수록 FeSO_4 의 생성이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

이 결과는 Kiyama^{17,18)}의 연구에서發表된 ferrite 생성에 관한論文에서 밝혀진 當量點부근 즉 R-value 1.0 부근으로 0.8~1.3를 의미한다고 생각된다.

本實驗에서는 R-value 0.8~1.3 범위에서도 ferrite 생성 最適條件은 R-value 1.2 (pH 11.0)임을 알 수 있었다.

이 결과는 M. Kiyama^{16,17)}(1972), S. Idzikowski²³⁾(1977), T. Katsura²⁸⁾(1979), K. Kaneko(1979), Kiyama^{22,31)}(1981) 등의 연구 결과와도 비슷한 결과를 나타내었다.

2) 水素이온濃度(pH)의變化에 따른影響
本實驗에서는 FeSO_4 와 NaOH의 特定 R-value와 特定 pH에서 ferrite의 I_{max}·peak를 갖는 것과 pH의 適定曲線과의 相關關係의 여부를 알아보기 위하여 遂行하였다.

反應溶液 100ml을 분취하여 R(2NaOH/ FeSO_4)를 計算하고 R-value에 따라 pH를 測定하였다. R-value의變化에 따른 pH의變化를 圖示하면 Fig.5와 같았다. R-value에 의한 pH曲線은 NaOH에 의한 titration曲線과 유사하게 나타났으며 R-value가 1.0~1.2일때 pH는 8.0에서 11까지 급상승하여서 R-value가 1.2 이상이면 pH 11로 거의 平行하게 이루어 지고 있음을 알 수 있으므로 또 Fig.6에서 R-value와 pH가 ferrite 생성에 미치는 영향을 같이 比較해 보았다. R-value

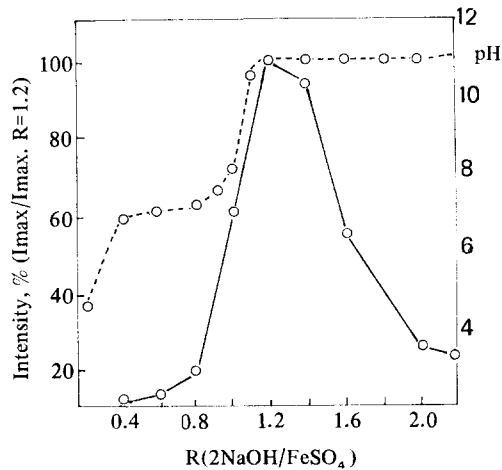


Fig. 6. Relative of the maximum X-ray diffraction intensity and pH of the samples obtained at various R-values

0.8에서는 ferrite의 생성이 극히 미약하였다가 pH가 급격한 上昇을 갖어오는 R-value 1.0~1.2 (pH 8.5~11.0)에서 ferrite 생성이 뚜렷하게 增加하고 있음을 알 수 있다.

M. Kiyama^{16,17,18,22)}는 中性溶液에서는 green rust를 통하여 Fe_3O_4 가 생성되며 弱알카리에서는 green rust라는 媒體가 없이 직접 Fe_3O_4 가 생성된다고 報告하고 있다.

Katsura²⁸⁾는 FeSO_4 를 포함하는 酸性溶液을 NaOH로 適定하는 경우 pH값이 급격히 上昇하는 단계가 완전히 hydrous state化하는 단계이며 이 단계가 ferrite 생성에 重要な 時點이라고 報告하고 있다.

本實驗에서 ferrite 生成에 適合한 pH는 pH가 급격히 上昇하는 단계인 pH 8.5 이상으로써 점차 增加하여 pH 11.0에서 最適條件이 되는 것을 알 수 있었다.

pH에 따라 ferrite反應을 시킨 ferrite反應物質을 X-ray回折分析한 結果 pH 11에서의 ferrite의 I_{max} peak를 基準으로 相對적으로 計算한 結果는 Fig. 7과 같았다.

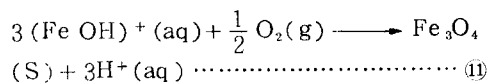
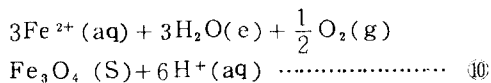
이 結果는 일반적으로 ferrite 生成에 가장 適合하다고 알려진 pH 9~11에서는 ferrite 生成이 매우 미약함을 볼 수 있으므로 pH 9~10에서 調整하는 것만으로는 부족한 점이 있다고 생각된다.

本實驗에서는 R-value 1.2에서 pH 11.0일 때 ferrite 生成이 最適條件임을 알 수 있었다.

3) pH와 ORP의 變化에 따른 影響

ferrite反應에서의 pH調整은 대단히 重要하다. 또한 ferrite化反應의 終點決定에는 酸化·還元電位(ORP)變化를 利用하는 것은 實用的이다.

ferrite反應에서의 pH의 變化는 式(10)(11)에서 보는 바와 같이 NaOH가 當量 이상에서는 H⁺가 生成되므로反應이 終了되더라도 pH는 떨어지지 않는다.⁷⁻²⁰⁾



ferrite反應에서의 ORP의 變化는 다음 式으로 求할 수 있다.³²⁻³⁴⁾

$$E_h = -\frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{FeOH}^+}} \right)^3 \cdot \text{PO}_2^{\frac{1}{2}} \right] \quad (12)$$

여기에서 E_h는 ORP를 의미하고 aH⁺, aFeOH⁺, PO₂은 서로 平衡을 이루는 H⁺ 및 FeOH⁺의 活動度으로써 酸化反應에 參與하는 氣體中的 酸素分壓을 의미한다.

E_h의 決定은 pH, 溶存 FeOH⁺의 濃度和 空

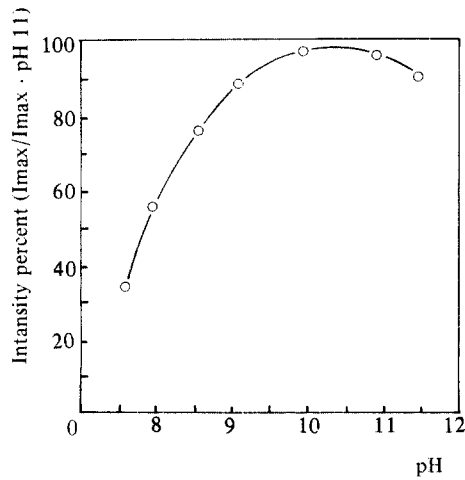


Fig. 7. Effect of pH value on the maximum X-ray peak intensity of sample after ferrite process.

氣中的 酸素分壓(0.21 atm)으로 이루어진다.

ORP는 H⁺/FeOH⁺의 3승에 比例하여 變한다. 本實驗에서는 FeSO₄·7H₂O 36g을 2l의 증류수에 溶解시켜 回分式 reactor에 넣고 窒素 gas를 통과시켜 溶解酸素를 除去하고 NaOH를 넣어 소정의 pH를 調整하여 65°C에서 20~30분간 유지하며(65°C에서 E_h=217mV)안정 시킨 후 2l/min로 空氣酸化시키면서 pH와 ORP의 變化를 시간별로 測定하여 圖示한 結果이다.

Fig. 8는 pH 10.50과 pH 11.41에서 얻은 結果로써 pH는 變하지 않고 ORP는 50~100분 사이에서는 급격히 變化하였으며 100분 이후에는 완만하게 變하였다.

이때 Fe₃O₄가 生成 沈澱하였으며 다음날 常溫(25°C)에서 測定한 ORP는 300~350mV이었다.

Fig. 9에서는 pH 9.95와 9.75에서 測定한 結果로써 pH는 反應시간 50분에서 약간 變하였으며 ORP는 60~90분 사이에서 급격히

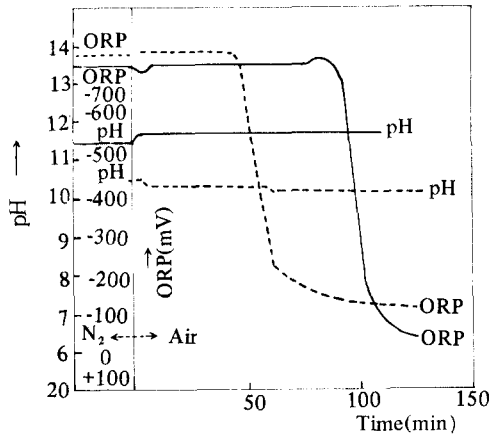


Fig. 8. Relative of pH and ORP of the sample obtained at ferrite reaction
 ——— : init. pH 11.40
 - - - - : init. pH 10.50

변화하여 90분 이후 ORP는 -100 mV 까지 떨어져 正의 方向으로 變하였다.

Fig. 10에서는 pH 8.20과 pH 8.30에서 얻은 結果로써 pH와 ORP가 동시에 급격히 變하여 다음날 常溫에서는 $300\sim 400\text{ mV}$ 이었다. 이 實驗에서 ferrite 生成에 필요한 最適條件은 pH 11.0이며 反應시간은 60~90분(70분)임을 알 수 있었다.

4) 反應溫度와 反應時間의 變化에 따른 影響

Ferrite 生成에 影響을 미치는 反應溫度와 反應時間은 反應溫度가 높을 수록 反應時間이 길 수록 良好하다.

Van't hoff는 反應溫度가 10°C 增加함에 따라 反應速度는 2倍로 增加한다고 하였으며, Arrhenius³⁵⁾는 單純反應에서는 比速度 常數와 活性化에 너지를 알면 反應要求 溫度를 알 수 있고 反應時間은 反應溫度와 反應物質의 濃度에 따라 다르다고 하였다. ferrite 生成 反應條件으로써 反應溫度와 反應時間을 檢討하기 위하여 $R(2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4)$ 1.2, $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ + mole ratio 5, pH 11, 空氣供給量 2l/min에서 各 反應溫度와 反應時間에서 生成된 反應物

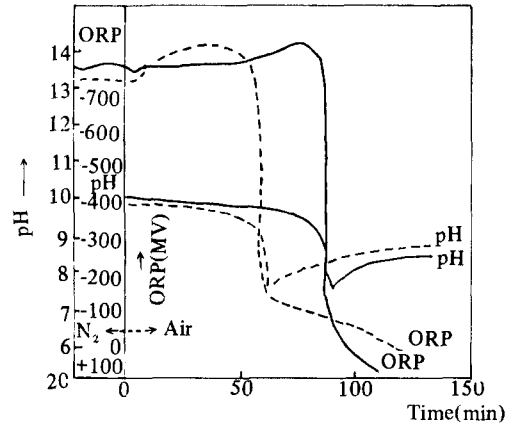


Fig. 9. Relative of pH and ORP of the sample obtained at ferrite reaction
 ——— : init. pH 9.95
 - - - - : init. pH 9.75

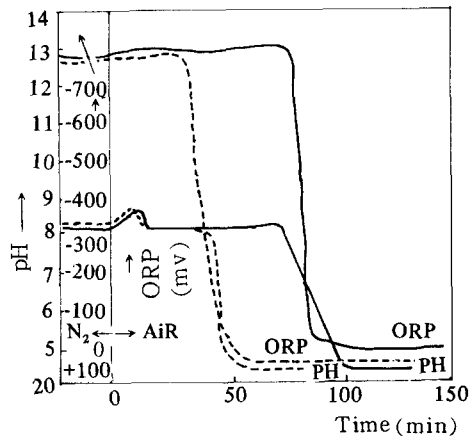


Fig. 10. Relative of pH and ORP of the sample obtained at ferrite reaction
 ——— : init. pH 8.20
 - - - - : init. pH 8.30

質을 X-ray 回折分析하여 maximum Intensity peak를 比較하였다.

Fig. 11에서는 反應溫度를 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 까지 變化시켜 80°C 때의 I_{max} peak를 基準으로 相對的인 I_{max} peak의 變化를 圖示하였으며 Fig. 12에서는 反應時間을 $20\sim 90\text{ min}$ 까지 變

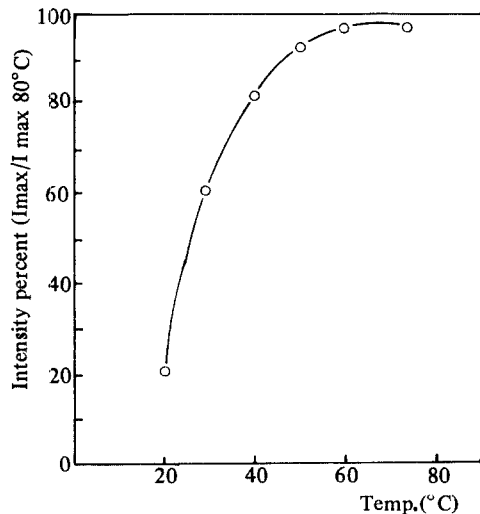


Fig. 11. Effect of reaction temperature on the maximum X-ray peak intensity of samples after ferrite process.

화시켜 90 min 때의 I_{max} peak 를 基準으로 하여 相對的인 I_{max} peak 의 變化를 圖示하였다.

反應溫度에 따른 X-ray 回折에서는 2θ 가 45.0 (511) 위치에서 I_{max} peak 를 얻어 60 °C 이상에서 높은 ferrite 形成을 볼 수 있었으며 反應時間은 I_{max} peak 로 보아 60 분이 상에서는 比較적 양호한 ferrite 生成을 볼 수 있었다.

Fig. 13 는 反應溫度에 따른 X-ray 回折 分析의 結果이다. 40 °C 이하의 낮은 溫度에서는 2θ 가 25.0 (110) 위치에서 r-FeOOH 의 peak 가 나타난다.

이것은 Fig 4 의 α-FeOOH 의 I_{max} peak 와는 대조적인 것으로 볼 수 있었다. 따라서 反應時間 60 분, 反應溫度 40°C 이하에서는 α-FeOOH 의 I_{max} peak 는 관찰되지 않는 반면에 r-FeOOH 의 I_{max} peak 가 미미하게 관찰되며 反應溫度 60°C 이상, 反應時間 60 min 이상에서는 ferrite 生成 增加率이 比較적 커지며 다른 鐵化合物의 生成은 보이지 않았

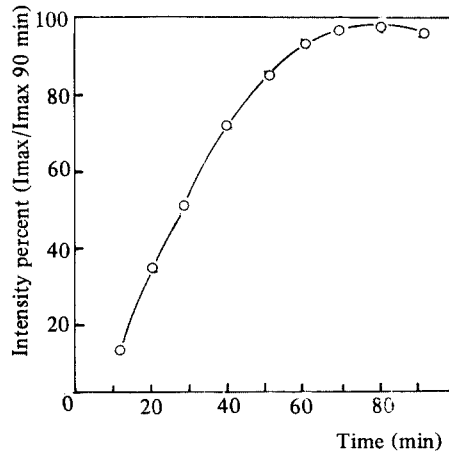


Fig. 12. Effect of reaction time on the maximum X-ray peak intensity of samples after ferrite process.

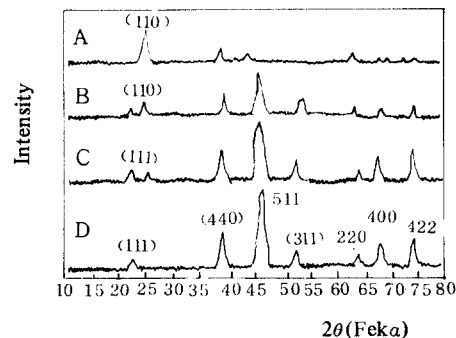


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of the samples after ferrite reaction at various temperature

(A) 40°C (B) 50°C
(C) 60°C (D) 70°C

다. 이것은 Takada¹³⁾, Masao Kiyama^{16,18,22)} Idzikowski²³⁾의 報告와도 일치된다.

5) 空氣 供給量의 變化에 따른 影響

反應槽內의 酸素傳達速度는 酸素의 飽化度, 溫度, 反應物의 特性 및 亂流의 정도에 따라 다르다고 하였다.^{8~19)}

$$\frac{dc}{dt} = KLa (C_s - C_t)$$

$$\frac{dc}{dt} = \text{酸素傳達率}(\text{mg/l}\cdot\text{hr})$$

$$KLa = \text{總括氣體傳達係數}(\text{hr}^{-1})$$

C_s = 反應溫度及 壓力에서의 飽和溶存酸素
濃度(mg/l)

C_t = 反應時間에서의 溶存酸素 濃度(mg/l)

$$KLa = \frac{\ln(C_s - C_1 / S_c - C_2)}{t_2 - t_1}$$

여기서 C_1, C_2 는 t_1, t_2 (hr)에서의 DO 濃度
(mg/l)이고 C_s 는 DO 飽和濃度(mg/l)이다.

$$KLa = (KLa)_{20} \alpha^{T-20}$$

여기서 $(KLa)_{20}$ 은 20 °C에서의 KLa , $(KLa)_T$ 는 T °C에서의 KLa 이며 α 는 溫度補正
係數이다.

Eckenfelder³⁾는 總括酸素傳達係數는 $\theta = 1.020$ 으로 하였으며 Ford⁶⁾는 反應槽內에서
는 亂流의 정도가 α 값에 영향을 미친다고 하
였다.

Stukenberg⁸⁾는 混和液의 懸濁固型物이 酸
素 傳達에 거의 影響을 미치지 아니하며 일반
적으로 KLa 의 補正에서 무시할 수 있다고 하
였다.

本 實驗에서는 $R(2NaOH/FeSO_4) 1.2$, pH
11, 反應溫度 60 °C, 反應時間 70 min, Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 4.0에서 空氣供給量을 0.2~
2.5 l/min로 變化시켜 反應시킨 反應生成物을
X-ray 回折 分析한 結果 空氣供給量 2 l/min
에서의 I_{max} peak를 基準으로 相對的인 I_{max} -
peak 값의 變化는 Fig. 14와 같았다.

空氣供給量 1.5 l/min 이하에서는 ferrite
生成에 阻害되었으며 1.5 l/min 이상에서는
ferrite 生成이 점점 增加하여 2 l/min에서 부
터 安定된 ferrite 生成을 볼 수 있었으므로
最適 空氣供給量은 120 l/hr 이었다.

6) Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 變化에 따른 影響
ferrite 生成條件에서 일반적으로 Fe^{2+}/M^{2+}
mole ratio가 높을수록 ferrite 生成은 잘 되

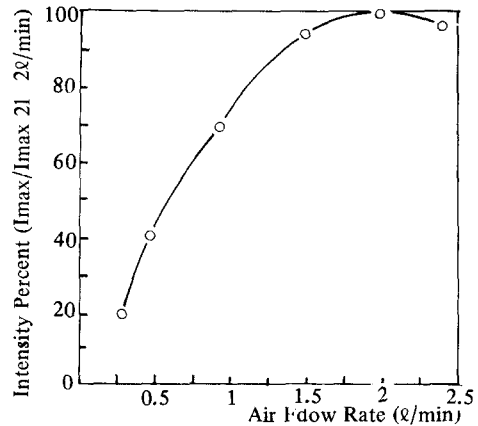


Fig. 14. Effect of air flow rate (l/min) on the maximum X-Ray peak intensity of samples after Ferrite process.

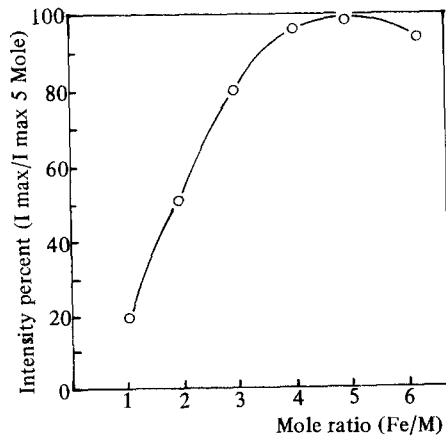


Fig. 15. Effect of mole ratio (Fe/M) on the X-ray maximum intensity peak of samples after ferrite process.

는 것으로 알려져 있다.

그러나 Fe^{2+} 의 添加量을 너무 增大시키면
그만큼 sludge의 量이 增大하므로 非經濟의 이
다.

本 實驗에서는 $R(2NaOH/FeSO_4) 1.2$, pH
11에서 反應溫度 60 °C, 反應時間 70 min, 空
氣供給量 2 l/min을 유지시키면서 Fe^{2+}/M^{2+}
mole ratio를 1.0~6.0까지 變化시키면서

反應시킨 反應生成物을 X-ray 回折 分析한 結果 Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio 5.0에서의 $I_{max. peak}$ 를 基準으로 相對的인 $I_{max. peak}$ 값의 變化는 Fig. 15와 같았다.

Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio를 增加시키수록 Ferrite의 生成은 잘 되었으나 Fe^{2+}/M^{2+} mole ratio가 4.0에서부터 거의 안정되었으며 sludge 生成量은 減한 時 4.0일때가 가장 適合하다는 것을 알 수 있었다.

이 結果는 K. Masaki²⁷⁾, T. Katsura²⁸⁾ 등의 實驗 結果值와도 비슷한 結果이었다.

3. $FeCl_2$ 를 鐵鹽으로 使用할때 Ferrite 生成에 미치는 影響

sludge 중에 含有한 重金屬을 處理하기 위한 ferrite 生成을 위하여 添加되는 鐵鹽은 대개 $FeSO_4$ 를 使用하나 鐵鋼工業의 鐵鋼 酸洗 工程에서 廢液으로 發生되는 $FeCl_2$ 을 ferrite 生成에 利用하는 것은 經濟的이다.

그래서 本 實驗에서는 $FeCl_2$ 를 使用하였을 時의 ferrite 生成에 미치는 影響을 考察하기 위하여 $FeSO_4$ 와 比較 檢討해 보았다.

1) R-value의 變化에 따른 影響

本 實驗에서는 鐵鹽을 $FeCl_2$ 를 사용했을 時의 $R(2NaOH/FeCl_2)$ value에 따른 影響을 알기 위하여 $FeSO_4$ 를 使用하였을 時와 同一한 條件으로 實驗하였다.

反應溫度 $60^\circ C$, 空氣供給量 2l/min, 反應時間 70分, $FeCl_2$ 0.24M로 固定시킨후 $R(2NaOH/FeCl_2)$ value를 0.1~2.5까지 變化시키면서 反應시켜 얻은 反應生成物을 X-Ray 回折 分析한 結果 ferrite 生成에 미치는 影響을 $FeSO_4$ 사용시 R-value 1.2일때의 Fe_3O_4 의 $I_{max. peak}$ 를 基準으로 $FeCl_2$ 사용시 R-value의 變化에 따른 $I_{max. peak}$ 를 相對的인 값으로 比較한 結果는 Fig. 16과 같았다.

$FeSO_4$ 는 R-value 1.2, pH 11.0에서 $I_{max. peak}$ 를 나타낸 것에 비해 $FeCl_2$ 는 R-value

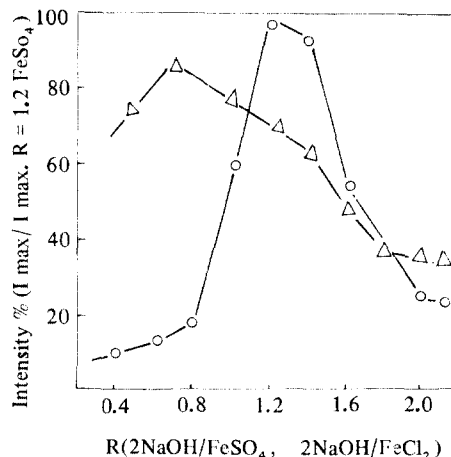


Fig. 16. Relative of $FeSO_4$ and $FeCl_2$ on the maximum X-Ray diffraction intensity of the Samples obtained at various R-value.

○—○ $FeSO_4$ △—△ $FeCl_2$

0.7, pH 11.0에서 가장 높은 $I_{max. peak}$ 를 보여 주었다.

$FeSO_4$ 나 $FeCl_2$ 의 경우 R-value의 變化에 따른 ferrite 生成에 미치는 影響은 $FeSO_4$ 는 R-value 1.2, $FeCl_2$ 는 R-value 0.7에서 각각 ferrite 生成이 최대이며 또 R-value가 이보다 적거나 클수록 점점 ferrite의 生成이 저해되는 것을 볼 수 있었다.

2) 水素이온濃度(pH)의 變化에 따른 影響

$R(2NaOH/FeCl_2)$ value에 따른 pH의 變化를 考察한 結果는 Fig. 17과 같았다. R-value에 따른 pH曲線은 R-value 0.6과 0.7 사이에서 pH가 7에서 11까지 급속히上昇하는 變曲點이 생기는 것을 볼 수 있었다.

$FeCl_2$ 를 鐵鹽으로 使用했을 경우에는 $FeSO_4$ 를 鐵鹽으로 사용했을 時의 ferrite 生成이 거의 미약했던 R-value 0.7 (pH 11.0)에서 ferrite 生成이 가장 잘 되는 것을 알 수 있었다.

그러므로 ferrite 生成에 適合한 R-value와 pH는 鐵鹽의 種類에 따라 異異하나, pH가

급격히 상승하는 단계임을 알 수 있었다. 또 FeSO_4 를 사용했을 때는 I_{max} peak가 FeCl_2 를 사용했을 때 보다 높게 나는 것을 보아 FeSO_4 를鐵鹽으로 사용하는 것이 FeCl_2 보다 ferrite 生成에는 有利하다는 것을 알 수 있었다. 반대로 FeCl_2 를鐵鹽으로 사용하였을 경우에는 FeSO_4 보다 R-value가 넓은 범위에서 I_{max} peak를 볼 수 있었어 R-value의 정확한 條件을 맞추기 힘든 경우에는 FeCl_2 를鐵鹽으로 사용하는 것이 有利하다는 것을 알 수 있었다.

IV. 結 論

Sludge 중에 含有한 重金屬을 ferrite로 形成시켜 除去할 目的으로 水酸化鐵 懸濁液에 空氣酸化에 의한 重金屬이온의 ferrite 生成에 관한 實驗을 하였다.

Ferrite 生成 最適條件을 알기 위하여 ferrite 生成反應에 영향을 미치는 R ($2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$) value, pH, 酸化·還元電位(ORP), 空氣供給量, $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ mole ratio, 反應溫度와 反應時間을 檢討한 結果는 다음과 같았다.

1. ferrite 生成을 위한 最適條件은 R($2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$) value 1.2, pH 11.0 空氣供給量 $2\text{l}/\text{min}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ mole ratio 4.0, 反應溫度 60°C 에서 反應時間은 70 min 이었다.

2. R-value 1.2 일때 X-Ray 回折 分析結果 $2\theta = 45.0(511)$ 에서 maximum intensity peak가 생겼으며 이때의 pH는 11.0 이었다.

3. R-value 1.2, pH 11.0에서 ferrite 反應을 시키면서 ORP를 측정 한 결과 反應時間 60~90 min에서 급격히 떨어져서 最適反應時間은 70 min임을 ORP로 알 수 있었다.

4. 鐵鹽을 FeSO_4 와 FeCl_2 를 사용하여 R ($2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ 또는 FeCl_2) value의 변화에 따른 pH를 測定한 結果 pH가 급격히 上昇하는 點(pH 11.0)이 ferrite 生成에 가장 適合

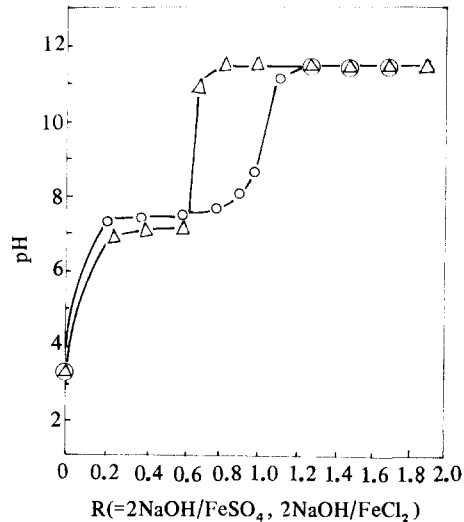


Fig. 17. A plot of pH as a function of R-values
 ○—○ FeSO_4 △—△ FeCl_2

한 時點임을 알 수 있었다.

5. FeSO_4 의 最適조건은 R-value 1.2이였으며 X-ray 回折 分析의 Intensity는 높았으나 그 폭은 좁았으며 FeCl_2 는 R-value 0.7에서 Intensity는 비교적 낮으나 그 폭이 넓어서 最適 R-value 조정이 간편하였다.

參 考 文 獻

1. Kirt Orthmer, "Ferrites"; Encyclopedia of Chem. Tech., 8, 881-902(1967)
2. Arthur H. Compton, "X-Rays in Theory and Experiment", D. Van Nostrand Co., (1960)
3. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Selected Powder Diffraction Data for Minerals", Philadelphia, Pa(1974)
4. A.H. Morrish and S.P. Yu, "Dependence of the Coercive Force on the Density of some Iron Oxide Powders", J. Appl. Phys., 26(8), 1049-1055 (1955)
5. L.G. Van Uitert, "D.C. Resistivity in the Nickel and Nickel Zinc Ferrite System",

- J. Chem. Phys., 23(10), 1883–87(1955)
6. L.G. Van Uitert, “High Resistivity Nickel Ferrites the Effect of Minor Additions of Manganese or Cobalt” J. Chem. Physics, 24(2), (1956)
 7. W.R. Buessen et.al., “Soft Ferrite A Review”, J. Am. Ceram. Soc., 41, 300–303 (1958)
 8. Ernst Albers-Schoenberg, “Ferrites”, J. Am. Ceram. Soc., 41(11), 484–489(1958)
 9. Aron P. Grefler, Yoshimao Nakada, “Preparation and Properties of Low Loss Ferrite”, J. Applied. Physics, 32(3), 13(1961)
 10. Shoichi Okamoto, “Structure of α -FeOOH”, J. Amer. Ceram. Soc., 51(10), 594–599 (1968)
 11. A.E. Berkowitz and W.J. Schuele, “Influence of Crystallite size on the Magnetic Properties of Acicular γ -Fe₂O₃ Particles”, J. Appl. Phys., 39(2), 1261–1263(1968)
 12. Mamoru Namikawa, Minoru Sato, Yasuo Imaoka, Shigezo Tochiyama, “Change of Magnetic Properties During Oxidation from Fe₃O₄ to α -Fe₂O₃”, J. Chem. Phys., Japan, 31, 37–42(1968)
 13. Toshio Takada and Masao Kiyama, “Preparation of Ferrites by Wet Method”, Proc. Internl. Conference on Ferrite, 7, 69–71(1970)
 14. T. Akashi et. al., “Low Loss and High Stability soft Ferrites Prepared from Coprecipitated Mn-Zn Ferrite Powder”, Ibid, 7, 183–187(1970)
 15. F.G. Brockman and K.E. Matteson, “Ni-Zn Ferrite Effect of Composition on the Magnetic Properties of a Nickel-Zinc (Cobalt) Ferrite”, J. Am. Ceram. Soc., 53 (9), 517–520(1970)
 16. Masao Kiyama and Toshio Takada, “Iron Compounds Formed by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions”, Bull, Chem. Soc., Japan, 45(6), 1923–1924 (1972)
 17. Masao Kiyama, Toshikazu Akita, “Conditions Favorable for the Formation of α -FeOOH by Aerial Oxidation in an Acidic Suspension of Iron Metal Powder”, Bull, Chem. Soc., Japan, 46(6), 1680–1686 (1973)
 18. Masao Kiyama and Toshio Takada, “The Hydrolysis of Ferric Complexed Magnetic and Spectrophotometric Studies of Aqueous Solutions of Ferric Salts”, Bull, Chem. Soc., Japan, 46(6), 1680–1686 (1973)
 20. K.J.D. Mackenzie, P.J. Melling, “The Calcination of Titania Kinetics of Crystallite Growth in TiO₂ (Anatase) Powders”, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 73(1), 23–27 (1974)
 21. Fukuzo Itoh and Minoru Satou, “Anomalous Increase of Coercive Force of Acicular Iron Oxide Powders after the Treatment with Sodium Metaphosphate”, J. Chem. Soc. Japan, 6, 853–857 (1976)
 22. Masao Kiyama, “Conditions for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspensions”, Bull. Chem. Soc, Japan, 49(7), 1855–1860(1976)
 23. Sylwester Idzikowski, “The Growth of Crystalline Grains in α -Ferric Oxide” Tran. J. Brit. Ceram. Soc., 76(4), 74–81 (1977)
 24. Masao Kiyama, “The Formation of Manganese and Cobalt Ferrites by the Air

- Oxidation of Aqueous Suspensions and Their Properties." Bull. Chem. Soc. Japan, 51(1), 134–138 (1978)
25. Kondo Masaki, Nakajima Nobuaki, Niki Kohei, Watade Takashi, "Continuous Ferrite Reactor for Wastewater Treatment." Jpn. Kokai Tokkyo Koho 78 97,248(CI, Co25C5/02), 25, Aug. (1978)
 26. M. Kishimoto, T. Sueyoshi, J. Hirata, M. Amemiya and F. Hayama, "Coercivity of γ -Fe₂O₃ Particles growing Iron-cobalt ferrite", J. Appl. Phys., 50(1), 450–452 (1979)
 27. Kondo Masaki, Hirasawa Terutaka, Nakajima Nobuaki, Watanabe Takafumi, Miki Kohei, "Treatment of Wastewater Containing heavy metal ions." Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 41, 270(CI. CO2C5/04), 02 Apr. (1979)
 28. Takashi Katsura, Yutaka Tamaura and Gyong Sun Chyo, "The Formation of the Oxidized Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ Solid Solution by the Air Oxidation of the Aqueous Suspension." Bull, Chem. Soc., Japan, 52(1), 96–100(1979)
 29. Ken Kaneko, Takashi Katsura, "The Formation of Mg-bearing Ferrite by the Air Oxidation of Aqueous Suspensions." Bull. Chem. Soc., Japan, 52(3), 747–752 (1979)
 30. Yutaka Tamaura, Gyong sun Chyo, "The Fe₃O₄-Formation by the Ferrite Process Oxidation of the Reactive Fe(OH)₂ Suspension Induced by Sucrose", Water Research, 13, 21–13 (1979)
 31. Masao Kiyama, Toshio Takada, "The Formation of Needlelike Particles of xCoFe₂O₄ with X 0.2", Bull. chem. Soc., Japan, 56, 888–890 (1983)
 32. H.A. Dirasian, A.H. Molof and J.A. Borchardt, "Electrode Potential Developed During Sludge Digestion", JWPCF, 35 (4), 424–439 (1963)
 33. T.J. Kohoe and R.H. Jones, "ORP Measurement in the Waste Treatment", Water and Sewage Works, 107(8), 305–308 (1960)
 34. Truman S. Light, "Standard Solution for Redox Potential Measurement", Analytical Chemistry, 44(5), 1038–1039(1972)