

인 흡착을 위한 Mill Scale 전처리 및 Magnetite 제조 연구 A Study on the Mill Scale Pretreatment and Magnetite Production for Phosphate Adsorption

천현철 · 최영균[†]

Hyuncheol Chun · Younggyun Choi[†]

대구대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received March 18, 2015; Revised March 24, 2015; Accepted April 30, 2015)

Abstract : In steel factory, hot roller cleaning process produces a lot of iron oxide particles called as mill scale. Major components of these particles are wustite (FeO), magnetite (Fe₃O₄), and hematite (Fe₂O₃). In this study, we tried to produce pure magnetite from the mill scale because of the largest phosphate adsorption capacity of the magnetite. The mill scale was treated with acid (HCl+H₂O₂), base (NaOH), and acid-base (H₂SO₄+NaOH). Batch adsorption tests showed the acid and/or base treatment could increase the phosphate adsorption capacity of the iron oxides from 0.28 to over 3.11 mgP/g. Magnetite, which could be obtained by acid and base treatment of the mill scale, showed the best adsorption capacity. From the kinetic analysis, both Freundlich and Langmuir isotherm well described the phosphate adsorption behavior of the magnetite. In Langmuir model, maximum phosphate adsorption capacity was found to be 5.1 mgP/g at 20°C.

Key Words : Magnetite, Mill Scale, Pretreatment, Phosphate Adsorption

요약 : 철강공장의 열연공정에서 발생하는 폐부산물인 mill scale을 원료로 하여 인흡착에 효율적인 무기흡착제인 magnetite를 생산하고자 하였다. Mill scale의 주요 구성성분은 wustite (FeO), magnetite (FeO), hematite (FeO)였으며, 산처리를 수행할 경우 대부분의 wustite가 magnetite와 hematite로 전환되었다. Mill scale의 산처리는 HCl과 H₂O₂를 이용하여, 염기처리는 NaOH 이용하여, 산-염기 복합처리는 H₂SO₄와 NaOH를 이용하여 수행하였다. Oil 제거 및 DI water로 rinsing만 한 경우, 인 흡착용량은 0.28 mgP/g으로 나타난 반면, 염기처리를 한 경우 0.68, 산처리를 한 경우 1.19 mgP/g으로 인 흡착용량이 증가하였다. 산-염기 복합처리 과정을 통해 단일상의 magnetite 입자를 얻을 수 있었으며, 이 입자의 인 흡착용량은 3.11 mgP/g 이상인 것으로 파악되었다. 산화철의 인 흡착에 대한 동력학적 특성 분석결과 Freundlich와 Langmuir 두 등온 흡착모델 모두 magnetite의 인 흡착 거동을 잘 묘사하였다. Freundlich 모델의 흡착능(K)과 흡착강도(1/n)를 조사한 결과, 온도가 증가할수록 강한 흡착능을 보이는 것으로 나타났다. Langmuir 모델 적용결과 최대 흡착용량은 20°C에서 5.1 mgP/g인 것으로 파악되었다.

주제어 : 마그네타이트, 밀스케일, 전처리, 인흡착

1. 서론

하수처리장 방류수 총인(T-P) 농도는 2013년부터 지역에 따라 최대 10배로 강화되어 적용되고 있다.¹⁾ 이렇게 강화된 수질기준을 만족시키기 위해 다양한 생물학적 처리,²⁾ 화학적 처리,³⁾ 흡착⁴⁾ 등의 방법들이 소개되고 있다. 그러나 생물학적 인제거 방법은 계절에 따른 처리효율 편차가 커 신뢰성이 떨어지는 문제점을 가지고 있고 물리·화학적 처리 방법은 처리효율 및 신뢰도는 높으나, 유지관리 및 단위 조작에 많은 문제점을 나타내고 있다. 하지만 흡착 소재를 이용한 인 제거방법은 슬러지 발생이 거의 없고, 인을 낮은 농도로 처리하는 것이 가능하며, 흡착 소재가 다양하다는 장점을 가지고 있다.⁵⁾

지난 수 년 동안 철, 알루미늄, 지르코늄 등을 포함하는 다양한 무기성 인 흡착제 개발에 관한 연구가 진행되어왔으나, 흡착제 제조과정이 비교적 복잡하고 개발된 흡착제의 경우 대부분 고가이며 재생이 어려운 문제점을 지니고 있

다.^{6,7)} 이에 대한 해결방안으로 산업 폐기물을 활용한 흡착제 개발이 대두되고 있는데, fly ash,⁸⁾ 고로슬래그,⁹⁾ 산화철^{10,11)} 등을 소재로 활용한 연구가 대표적인 사례이다. 하지만 이와 같은 방법들은 폐기물의 복잡한 정제과정이 필요하고, 슬러지 발생과 같은 부수적인 문제점이 수반되는 단점이 있다. Magnetite는 다른 무기성 소재에 비해 다루기 쉽고 분리가 용이하다는 장점 때문에 이미 오래전부터 관련 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 magnetite를 이용한 색도, 탁도 및 인제거, 그리고 magnetite 재생과 관련된 내용이 대표적 연구로 소개되고 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 그러나 이 연구들에서는 magnetite를 하천에서 직접 채취하였거나 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온을 이용하여 제조하였다. 이럴 경우, magnetite 채취량이 매우 제한적이거나 제조단가가 상당히 비싸지는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 단점을 극복하고자 철강공장 열연 공정에서 지속적으로 발생하는 mill scale을 원료로 활용하여 magnetite를 제조하는 방법을 개발하고자 하였고, 이렇

[†] Corresponding author E-mail: choiyg@daegu.ac.kr Tel: 053-850-6692 Fax: 053-850-6699

게 제조된 magnetite (Fe₃O₄) 입자의 인 흡착 특성 및 흡착 용량을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 mill scale은 철강공장 열연공정 가열로에서 발생하는 불완전 산화철 막으로 판상이며 입도는 20 mm 이하이다. Mill scale 원재료는 그 크기가 매우 불균일하여 실험에 사용하기 전 파쇄가 필요하였다. 본 연구에서는 mechanical grinder(한국분채기계주식회사, HKP-100)를 이용하여 입자를 가급적 최소화 및 균일화 하였다. 3회 반복 분쇄 후 sieve를 이용하여 입도 선별을 거쳤다. 이를 통해 질량 기준으로 비교적 큰 비율 차지하는 직경 40~75 μm 입자를 30% 가량 얻을 수 있었으며, 이 크기 범위의 입자를 본 실험에 사용하였다. 본 연구에서 사용한 mill scale의 물리·화학적 특성을 Table 1에 제시하였다.

2.2. Mill scale의 전처리

초기에는 oil과 grease 제거 및 입도선별만 거친 mill scale을 활용하여 인 흡착실험을 실시하였으나 mill scale 원재료 확보 날짜별(2013년 12월~2014년 5월, 총 6회)로 인 흡착 용량에 큰 차이를 나타내었다. 이는 mill scale의 발생원인 열간압연공정의 승온조건, 냉각조건에 따라 산화반응에 영향을 미쳐 mill scale 자체의 성상이 상이하였기 때문이다.

Table 1. Physical and chemical characteristics of the mill scale

Physical/chemical properties	Analysis results				
Particle size (μm)	25~45	45~75	75~150	150~300	300~
Weight fraction (%)	9%	27%	28%	25%	11%
Solution pH (1 g/10 mL)	6.67~6.81				
BET surface area (m ² /g)	1.34~1.36		(analyzed with the particles in the range of 45~75 μm)		
Pore Size (cm ² /g)	2.14 × 10 ⁻³				
	2.18 × 10 ⁻³				

Table 2. Pretreatment methods of the mill scale (MS: Mill Scale)

Pretreat.	Reagent	Pretreatment method	Ref.
MS _R	DI water	Rinsed 3 times with DI water and dried at 40°C	-
MS _A	HCl+H ₂ O ₂	100 gMS/150 mL-0.7N HCl solution → 100 gMS/150 mL-30% H ₂ O ₂ solution	10, 11)
MS _B	NaOH	12.5 gMS/200 mL-0.1 N NaOH solution	14)

따라서 균질한 원재료 확보를 위한 전처리 또는 정제 과정이 필요하였으며, 본 연구에서는 선행연구결과에 따라 산-염기 전처리를 근간으로 하여 mill scale 원재료의 균질화를 도모하였다.

실험에 사용된 모든 mill scale 원재료(oil 및 grease가 제거된 45~75 μm 입자)는 산-염기 처리에 앞서 초순수를 이용한 전처리 과정(control, MS_R)을 거쳤다(Table 2). 산처리(MS_A)에서는 잔류 휘발성 물질 제거를 위해 furnace에서 550°C로 가열한 뒤 HCl을 이용하여 산처리를 수행하였다. 이후 H₂O₂를 이용한 펜톤 산화를 통해 산화철 표면을 최종 처리하였다. Mill scale의 염기처리(MS_B)는 NaOH을 이용한 표면세정 및 활성화 과정이다. 산화철은 고유의 전하를 가지는 흡착제로서 특정 pH 조건에 따라 상이한 표면전하를 가진다. pH가 낮을 경우, 표면은 양전하로 대전되고, 음으로 하전된 수용성 물질들과 상호 작용을 할 수 있다. 반면 pH가 상승하게 되면 표면은 음으로 하전되어 흡착된 물질들이 박리, 활성화 된다.

산(H₂SO₄)과 염기(NaOH)를 이용한 처리 방법(MS_{AB})은 mill scale 입자를 이용하여 순수 magnetite를 제조하는 방법이다. MS_{AB} 처리에 사용된 mill scale 원재료의 조성 및 성분분석결과는 Table 3과 같다. 또한 MS_{AB} 처리 과정을 Fig. 1에 정리하였다. 중간 생성물인 green rust의 pH 범위는 9~10이었고 이후 실온 조건에서 약 12시간 동안 공기 중 산화 반응을 통해 magnetite (Fe₃O₄)를 얻을 수 있었다.

Table 3. Iron oxides contents of the mill scale (wt%)

Component	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe ⁰	Other
Amount (wt %)	8.3	23.5	59.7	3.1	5.4

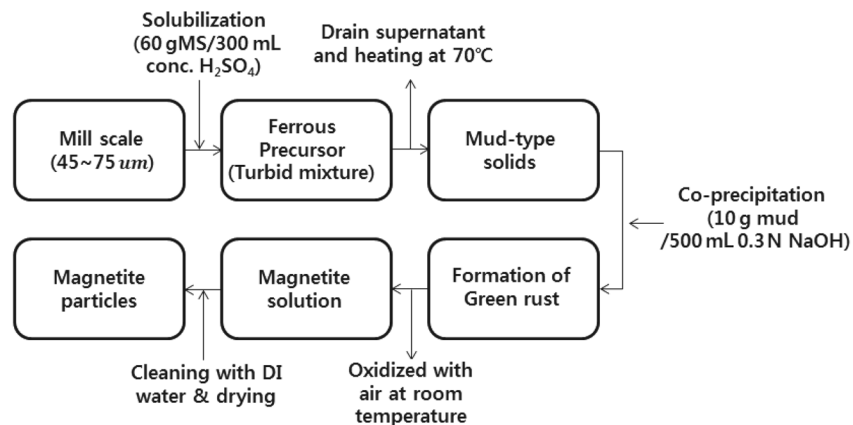
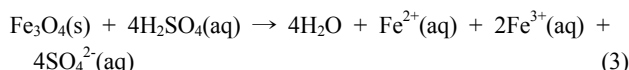
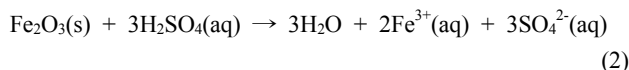
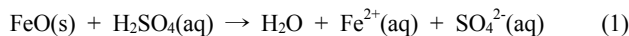
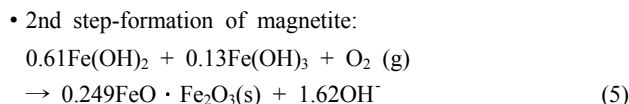
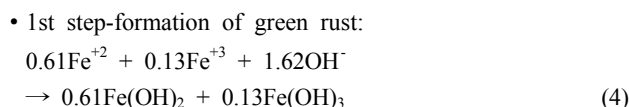


Fig. 1. Schematic of the MS_{AB} treatment.

Mill scale에 황산원액을 혼합하였을 경우 산화철 종류별 산화 반응식은 식 (1)~(3)과 같다.



이후 magnetite 생성 1단계 반응으로 철염 전구체에 NaOH를 첨가하여 공침전을 통한 중화반응에 의해 수산화철이 생성된다. 2단계 반응은 생성된 수산화철이 공기중 산화에 의해 magnetite가 생성되는 것이다. 각각의 반응식은 식 (4), (5)와 같다.



2.3. 인 흡착 회분실험

MS_R, MS_A, MS_B, MS_{AB} 처리를 거친 산화철 입자의 인 흡착 성능을 파악하기 위해 회분식 흡착실험을 실시하였다. 각각의 처리방법에 따라 제조된 산화철 입자 1 g을 각각 2L 아크릴용기에 투입한 후, KH₂PO₄ (SIGMA, Japan)를 사용하여 PO₄³⁻-P 농도가 10 mgP/L가 되도록 주입하였다. 용액의 pH를 6으로 보정한 후 Jar tester (model J-6S, Jisco)를 이용해 200 rpm으로 교반시키며 24시간 동안 회분 흡착실험을 등온(20℃) 하에서 수행하였다. 흡착 평형에 도달한 후 침전을 통해 산화철 입자를 분리하였고 상징액을 채수하여 PO₄³⁻-P 농도를 분석하였으며, 이 결과를 바탕으로 인 흡착용량(P adsorption capacity)을 계산하였다.

MS_{AB} 처리를 통해 얻어진 magnetite의 인 흡착특성에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위해 수용액의 온도를 293~303 K로 변화시키며 인 흡착 실험을 수행하였다. Magnetite 입자 1 g을 PO₄³⁻-P 농도 10-60 mg/L인 용액 1 L에 주입한 후 20℃에서 흡착실험을 실시하였다. Magnetite의 등온흡착 특성분석을 위해 Freundlich와 Langmuir isotherm을 적용하였다.

2.4. 기기분석

Mill scale 원재료의 조성 및 성분분석을 위해 XRF (X-ray Fluorescence Spectrometer, Model PW2400 Philips)를 사용하였다. 처리 방법에 따른 산화철 입자의 결정구조 및 표면 특성을 알아보기 위해 XRD (X-ray Diffractometer, Model

X'pert APD, Philips)와 SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy dispersive spectroscopy, Model S-4300, HITACHI) 분석을 실시하였다. 또한 비표면적 및 pore size 분석을 위해 PSA (Particle and Pore Size Analysis System, Model ASAP2010, Micromeritics)를 사용하였다. PO₄³⁻-P 분석을 위해 IC (Ion Chromatography, Model ICS-1000, Dionex)를 사용하였으며, IC 분석 이전에 모든 시료는 0.45 μm syringe filter (Acrodisc, PVDF, Pall)를 사용하여 여과시킨 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산-염기 처리에 따른 산화철의 구성 성분 변화

본 연구에서 사용한 mill scale 원재료의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분석결과 mill scale은 wustite (FeO), magnetite (Fe₃O₄), hematite (Fe₂O₃)를 주요 화합물로 하는 복합상의 형태로 나타나 선행 연구결과¹⁶⁾와 일치하였다.

산, 염기, 산+염기 처리에 따른 산화철의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. MS_A 처리 후 산화철의 주요 구성

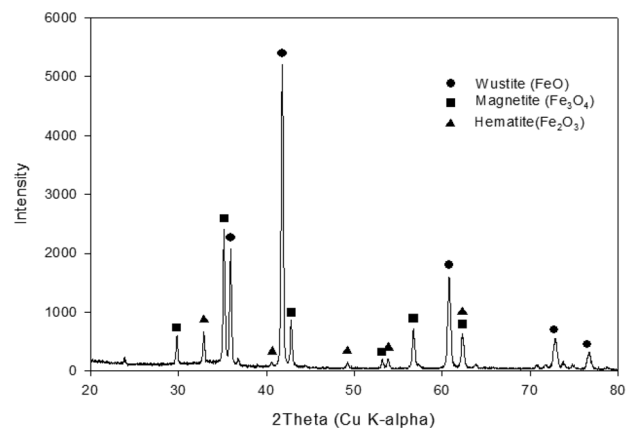


Fig. 2. XRD result of the mill scale.

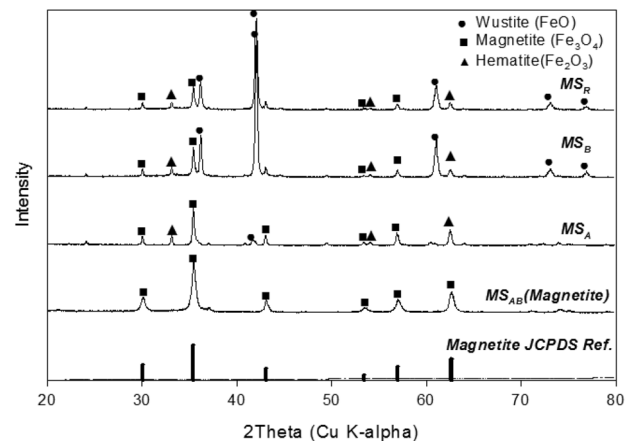
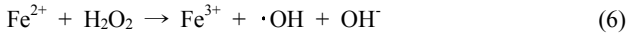


Fig. 3. XRD results of the iron oxides after rinsing with just DI water (MS_R) and acid (MS_A), base (MS_B), acid+base (MS_{AB}) treatment.

성분은 hematite와 magnetite인 것으로 확인되었다. 이는 산화철 입자의 펜톤 산화반응시 다음 식과 같이 대부분의 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되기 때문에¹⁷⁾ FeO의 대부분이 Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 로 전환된 데 따른 결과라고 보여진다.



염기 처리(MS_B) 결과 mill scale 원재료(MS_R)에 비해 전반적으로 회절강도가 증가하였으며, 특정 회절각도($2\theta = 42^\circ$)에서 회절강도가 크게 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 염기 처리로 인해 산화철 표면에 부착된 음이온 성분의 탈착과 이를 통한 특정 흡착면의 활성화 결과로 보여진다.

산과 염기 복합 처리(MS_{AB})를 거칠 경우 95% (w/w) 이상의 순도를 갖는 magnetite를 얻을 수 있었으며 Fig. 3에 제시한 바와 같이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) reference data와 완벽히 일치하는 것으로 나타났다. Minegishi¹⁸⁾의 연구결과에 따르면 순수 황산제일철을 NaOH와 당량비조건 1로 반응시킨 뒤 산소를 주입하여 goethite 와 magnetite의 혼합물을 얻은 것으로 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 수산화철에 산소를 주입하지 않고도 Fe_3O_4 를 얻을 수 있었다. 이는 황산제일철 및 제이철을 활용한 magnetite합성 연구¹⁹⁾에 따라, 알칼리 침전제와 황산철(황산제일철+황산제이철)의 당량비를 조절하여 Fe_3O_4 를 합성할 수 있다는 결과에 기인한다.

본 연구에서는 당량 비에 따른 magnetite 합성 정도를 판단하기 위해 NaOH/Fe의 당량비를 0.25, 0.75 그리고 1로 변화시키며 실험을 수행 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fe의 당량은 Table 3에 제시한 산화철 조성과 식 (1)~(3)에 근거하여 계산하였다. 당량비 0.25에서는 옅은 녹색 수용액에 green rust로 추측되는 녹색 침전물이 생성되었으며, 당량 비 0.75에서는 검붉은 혼합 침전물이 생성되었다. 또한 당량 비 1에서는 무색의 수용액 상에 검은색의 고

체입자가 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 충분한 당량비의 NaOH 첨가에 의해 얻어진 이 입자는 magnetite로 판단되었으며, 이는 magnetite 제조와 관련된 문헌상의 내용과도 일치한다.²⁰⁾

3.2. 표면형상 및 조성 변화

산, 염기, 산+염기 처리에 따른 산화철 입자의 표면형상 및 EDS 분석결과를 Fig. 4와 Table 4에 제시하였다. MS_R 전처리 입자 표면형상 분석결과(x10,000) 판상형과 침상형의 입자가 혼재한 형태로 관찰 되었다. 또한 원소는 철, 산소, 탄소 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. MS_B 염기 처리를 거친 입자는 MS_R 처리 입자에 비해 비교적 균질한 표면을 나타내는 것으로 관찰 되었으며, 원소 조성의 큰 변화는 보이지 않았다. 반면 MS_A 처리 입자의 경우, 산처리된 산화철 입자에서 발견되는 전형적인 침상형 형태를 나타내었다.

MS_{AB} 처리를 통한 생성된 magnetite의 입자형태는 구형이며, 1 μm 이하의 지름을 갖는 핵이 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 Daou¹⁹⁾이 ferrous와 ferric 이온 혼합용액을 통해 제조한 magnetite 나노입자와 매우 유사한 형태이다. 황산제일철과 황산제이철을 이용한 magnetite 합성 연구¹⁹⁾에 따르면, NH_4OH 침전제와 혼합 황산철(0.01 M)의 당량비 변화가 magnetite 입자의 크기에 큰 영향을 미친다고 보고하고 있다.

Table 4. SEM-EDS results of the iron oxide particles

(Pre)treatment methods	Weight content (%) of the iron oxide particles			
	Fe	O	C	Cl
MS_R	67.12	26.27	6.61	-
MS_A	69.45	29.89	-	0.66
MS_B	66.86	26.21	6.93	-
MS_{AB}	66.12	33.88	-	-

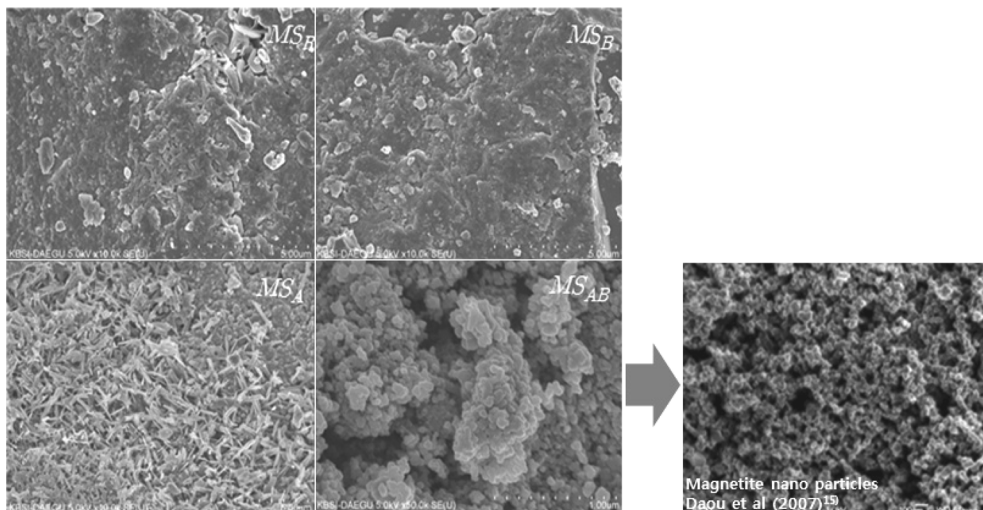


Fig. 4. SEM images of the iron oxide particles obtained after rinsing with DI water (MS_R), treating with acid ($HCl+H_2O_2$: MS_A), base (NaOH: MS_B) and acid+base (H_2SO_4+NaOH : MS_{AB}).

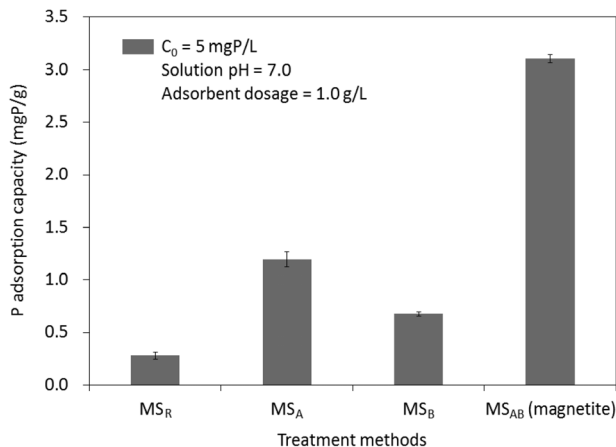


Fig. 5. Phosphate adsorption capacity of the iron oxide particles.

3.3. 산-염기 처리에 따른 산화철의 인 흡착 성능 변화

산화철의 인 흡착용량(P adsorption capacity) 분석 결과를 Fig. 5에 제시 하였다. MS_R 전처리 입자는 0.28 mgP/g-MS_R로 가장 낮은 흡착용량을 보였으며, MS_A, MS_B, MS_{AB} 처리 입자는 MS_R에 비해 흡착능이 우수한 것으로 나타났다. Mill scale 원재료는 Table 3에 제시한 바와 같이 wustite (FeO) 성분이 가장 높은 것으로 나타났다. 산화철의 wustite 성분이 높을수록 인 흡착능은 급격히 감소한다고 알려져 있다.²¹⁾ 즉, wustite 함량이 증가하여 Fe²⁺/Fe³⁺비가 증가되면 산화철과 인산염과의 mono-dentate 또는 bi-dentate 결합이 감소하여 인흡착이 잘 이루어지지 않는 것이다. 염기 처리(MS_B)를 통해 얻은 입자의 인 흡착 실험 결과, MS_R 처리입자에 비해 약 50% 이상 흡착용량이 증가 하였다. 이는 염기처리에 의한 표면 불순물 제거와 수산화기에 의한 표면 개질 영향으로 판단된다. MS_A 처리를 통해 얻은 산화철의 인 흡착용량은 1.19 mgP/g으로 나타나 펜톤산화과정을 통해 wustite의 대부분이 산화되어 magnetite와 hematite로 전환(Fig. 3)된 것이 인흡착용량 증가에 도움이 된 것으로 판단된다.

산과 염기 복합 처리과정(MS_{AB})을 통하여 제조된 magnetite의 최대 인 흡착용량은 3.11 mgP/g으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 FeSO₄와 Fe₂(SO₄)₃를 이용하여 제조된 magnetite nano-particle을 사용한 기존의 인 흡착연구결과 (5.2 mgP/g, initial P conc.: 300 mgP/L)¹⁵⁾와 비교해도 결코 뒤지지 않는 매우 의미 있는 수준이라 할 수 있다. Magnetite의 입도 변화, 초기 인농도 조건 변화 등에 따라 인흡착용량은 크게 개선될 소지가 있으며 현재 관련된 추가 연구를 수행 중에 있다.

3.4. Magnetite의 인 흡착 동력학

산-염기 처리 과정을 통해 제조된 magnetite의 인 흡착특성을 조사하기 위해 인 표준용액을 농도별로 주입하여 흡착 실험을 실시하였다. 흡착 평형에 도달한 후 magnetite의 흡착용량을 평형농도와 함께 Fig. 6에 제시하였다. 이를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 Freundlich 등온

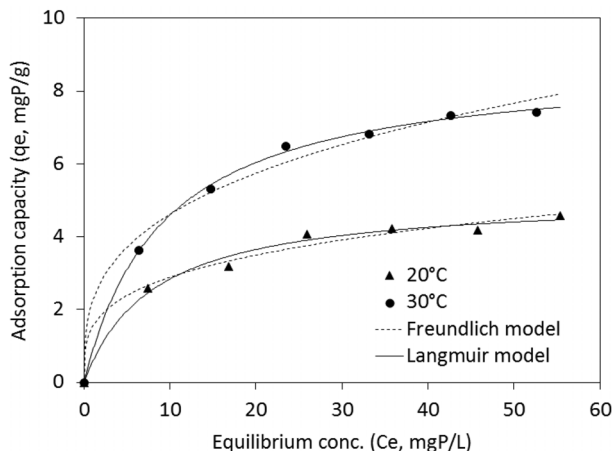


Fig. 6. Phosphate adsorption data fitting with Freundlich and Langmuir isotherm.

흡착식($\log q_e = \log K + 1/n \cdot \log C_e$)에서는 흡착능(K) 및 흡착강도(1/n)를 구하였고, Langmuir 등온흡착식($1/q_e = 1/Q_{max}b \cdot 1/C_e + 1/Q_{max}$)에서는 최대흡착능(Q_{max}) 및 결합세기(b)를 구하여 Table 5에 제시하였다.

Magnetite의 인흡착능(K)은 30°C (2.235)일 때가 20°C(1.533)일 때보다 높은 것으로 나타났다. Magnetite의 인에 대한 흡착강도(1/n)는 0.275~0.315의 범위였다. Weber와 Miller의 연구결과에 따르면 Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 1/n값이 0.1-0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나고, 2 이상이면 흡착이 잘 이루어지지 않는다고 알려져 있다.²²⁾ 또한 흡착강도(1/n) 값이 1보다 클 경우에는 S형 등온 흡착 특성을 갖게 되며, 1보다 적을 경우 L형 등온흡착특성을 갖게 되고 1일 경우에는 C형의 등온흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 magnetite의 흡착강도(1/n) 값은 1보다 작으므로 L형의 등온흡착식을 갖는다고 판단할 수 있다. L형 흡착등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착 사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다.²²⁾

Magnetite의 인 흡착 실험결과를 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 최대흡착용량(Q_{max}) 및 결합세기(b)를 조사한 결과 역시 Table 5에 제시하였다. Magnetite의 인에 대한 최대흡착용량(Q_{max})은 30°C일 때 8.805 mgP/g으로 나타나 20°C일 때보다 약 3.7 mgP/g 가량 높은 것으로 확인되었다. 이는 나노크기의 magnetite 입자를 사용한 기존 연구(10 mgP/g 이상)¹⁵⁾에 비해서는 다소 낮은 결과이지만, 입자크기를 감

Table 5. Estimation of kinetic parameters in Freundlich and Langmuir isotherm

Temperature (°C)	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	K	1/n	R ²	Q _{max} (mgP/g)	b	R ²
20	1.533	0.275	0.987	5.107	0.125	0.989
30	2.235	0.315	0.989	8.805	0.109	0.999

안할 경우 실제 현장 적용 가능성은 본 연구결과를 통해 제조한 magnetite가 월등히 높을 것으로 판단된다. 결합세기 (b)는 0.109~0.125로 나타났으며 낮은 온도에서 비교적 높은 흡착 결합세기를 보여주었다. 이상의 결과로 미루어 볼 때, 온도의 증가는 Freundlich 흡착강도(1/n)와 Langmuir 최대흡착용량(Q_{max})을 증가시켜 magnetite의 인에 대한 흡착 용량을 크게 향상시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 철강공장의 열연공정에서 발생하는 폐부산물인 mill scale을 원료로 하여 인흡착에 효율적인 무기흡착제인 magnetite를 생산하고자 하였다. 산 또는 염기처리를 통해 제조된 산화철 입자를 활용하여 인 흡착 특성을 파악하였으며, 세부적으로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 열연공정에서 발생하는 mill scale의 주요 구성성분은 wustite (FeO), magnetite (Fe₃O₄), hematite (Fe₂O₃)였으며, 산처리를 수행할 경우 대부분의 wustite가 magnetite와 hematite로 전환되었다.

2) Oil 제거 및 DI water로 rinsing만 한 경우, 인 흡착용량은 0.28 mgP/g으로 나타난 반면, 염기처리를 한 경우 0.68, 산처리를 한 경우 1.19 mgP/g으로 인 흡착용량이 증가하였다. 산과 염기처리 과정을 모두 거친 경우 인 흡착용량을 3.11 mgP/g까지 향상시킬 수 있었다.

3) Magnetite 제조 과정에 있어서 NaOH/Fe 당량비는 중요한 인자로 작용하며, 본 연구에서는 당량비 1조건에서 단일상 magnetite를 제조 할 수 있었다.

4) 산화철의 인 흡착에 대한 동력학적 특성 분석결과 Freundlich와 Langmuir 두 등온 흡착모델 모두 magnetite의 인 흡착 거동을 잘 묘사하였다. Freundlich 모델의 흡착능 (K)과 흡착강도(1/n)를 조사한 결과, 온도가 증가할수록 강한 흡착능을 보이는 것으로 나타났다. Langmuir 모델 적용 결과 최대 흡착용량은 5.1 mgP/g (20℃), 결합세기는 0.109~0.125로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 대구대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Lee, B., Park, N. B., Tian, D. J., Heo, T. Y. and Jun, H. B., "Nitrogen and Phosphorus Removal Efficiency of Aluminum Usage in DEPHANOX Process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(5), 295~303(2012).

- Monclus, H., Sipma, J., Ferrero, G., Roda, L. R. and Comas, J., "Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal," *Bio Resour. Technol.*, **101**(11), 3984~3991(2010).
- Barat, R., Montoya, T., Seco, A. and Ferrer, J., "Modelling biological and chemically induced precipitation of calcium phosphate in enhanced biological phosphorus removal systems," *Water Res.*, **45**(12), 3744~3752(2011).
- Nowack, B. and Stone, A. T., "Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite," *Water Res.*, **40**(11), 2201~2209(2006).
- Sousa, A. F., Braga, T. P., Gomes, E. C. C., Valentini, A. and Longhinotti, E., "Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide," *Chem. Eng. J.*, **210**, 143~149(2012).
- Biswas, B. K., Inoue, K., Ghimire, K. N., Harada, H., Ohto, K. and Kawakita, H., "Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium," *Bioresour. Technol.*, **99**(18), 8685~8690(2008).
- Lee, S. H., Lee, K. Y., Lee, S. H. and Choi, Y. S., "Phosphate adsorption characteristics of zirconium mesostructure synthesized under different conditions," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **28**(6), 583~587(2006).
- Cheung, K. and Venkitachalam, T., "Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash," *Chemosphere*, **41**(1), 243~249(2000).
- Kostura, B., Kulveitova, H. and Lesko, J., "Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions," *Water Res.*, **39**(9), 1795~1802(2005).
- James, B. R., Rabenhorst, M. C. and Frigon, G. A., "Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxides or steel wool," *Water Environ. Res.*, **64**(5), 699~705(1992).
- Kim, J. H., Lim, C. S., Kim, K. Y., Kim, D. K., Lee, S. I. and Kim, J. S., "Application of adsorption characteristic of ferrous iron waste to phosphate removal from municipal wastewater," *Korean J. Environ. Agri.*, **27**(3), 231~238(2008).
- Anderson, N. J., Eldridge, R. J., Kolarik, L. O., Swinton, E. A. and Weiss, D. E., "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-I. Use of magnetic cation exchange resins to introduce aluminium ions," *Water Res.*, **14**, 959~966(1980).
- Anderson, N. J., Bolto, B. A., Eldridge, R. J., Kolarik, L. O. and Swinton, E. A., "Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles-II. Coagulation with magnetic polymer composites," *Water Res.*, **14**, 967~973(1980).
- Kolarik, L. O., "Colour and turbidity removal with reusable magnetite particles-IV. Alkali activated magnetite-A new solid. Reusable coagulant-adsorbent," *Water Res.*, **17**, 141~147(1983).
- Daou, T. J., Begin-Colin, S., Greneche, J. M., Thomas, F., Derory, A., Bernhardt, P., Legare, P. and Pourroy, G., "Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles," *Chem. Mater.*, **19**(18), 4494~4505(2007).
- Chen, R. and Yuen, W., "Oxide-scale structures formed on

- commercial hot-rolled steel strip and their formation mechanisms,” *Oxidat. Metals*, **56**(1-2), 89~118(2001).
17. Velichkova, F. C. and Julcour, L., “Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**(4), 1214~1222(2013).
 18. Minegishi, T., Asaki, Z., Higuchi, B. and Kondo, Y., “Oxidation of ferrous sulfate in weakly acidic solution by gas bubbling,” *Metal. Transact. B*, **14**(1), 17~24(1983).
 19. Eom, T. H., Tuan, H. T., Kim, S. J. and Suhr, D. S., “Synthesis of Iron Oxide Using Ferrous and Ferric Sulfate,” *Korean J. Mater. Res.*, **20**(6), 301~306(2010).
 20. Schwertmann, U. and Cornell, R. M., *Iron Oxides in the Laboratory*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 5~18(2000).
 21. Panasiuk, O., Phosphorus removal and recovery from wastewater using magnetite, MS Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm(2010).
 22. Weber, J. and Miller, C., “Organic chemical movement over and through soil,” *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Sawhney, B. L. and Brown, K. (Eds.), Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, pp. 305~334(1989).