



인 흡착용 마그네타이트 합성 시 알칼리 종류 및 농도가 공침 입자크기에 미치는 영향

Effects of alkali species and concentration on the size distribution of the co-precipitated magnetite particles used for phosphate adsorption

이민형¹·Jonica Ella Doliente¹·남해욱²·김윤중²·최영균^{1*}

Minhyeong Lee¹·Jonica Ella Doliente¹·Haiuk Nam²·Yunjung Kim²·Younggyun Choi^{1*}

¹대구대학교 환경공학과, ²포스코 건설

¹Department of Environmental Engineering, Daegu university, ²POSCO E&C

ABSTRACT

Magnetite particles were synthesized by co-precipitation of water-soluble 밀 스케일-derived precursor by various concentrations of (0.5, 0.67, 1, 2 N) NaOH and (0.6, 0.8, 1.2, 2.4 N) NH₄OH. It is theoretically known that as the concentration of the alkaline additive used in iron oxide synthesis increases, the particle size distribution of that iron oxide decreases. This trend was observed in both kind of alkaline additive used, NaOH and NH₄OH. In addition, the magnetite synthesized in NaOH showed a relatively smaller particle size distribution than magnetite synthesized in NH₄OH. Crystalline phase of the synthesized magnetite were determined by X-ray diffraction spectroscopy(XRD). The particles were then used as an adsorbent for phosphate(P) removal. Phosphorus adsorption was found to be more efficient in NaOH-based synthesized magnetite than the NH₄OH-based magnetite.

Key words: Alkali treatment, co-precipitation, magnetite, particle size, phosphate adsorption

주제어: 알칼리처리, 공침, 자철석, 입자크기, 인흡착

1. 서 론

2013년부터 국내 하수처리장 방류수 총인(T-P) 기준이 최대 10배 까지 강화됨에 따라 이를 만족시키기 위한 인 제거 기술(생물학적 처리, 화학적 처리, 흡착 등) 개발 연구가 다수 진행되었다(Chun and Choi, 2015; Kim et al., 2008). 그러나 생물학적 처리는 계절에 따라 처리효율의 편차가 크며 방류수 기준 농도를 만족시키지 못하는 단점이 있다. 또한 화학적 처리의 경우 처리효율은 우수하나, 응집슬러지 발생으로 인한 처

리비용 증가 문제를 수반한다(Lee and Ahn, 2015). 반면, 흡착 기술은 슬러지 발생량이 거의 없으며, 인 제거 성능이 우수하고, 다양한 소재로 개발이 가능한 장점을 가지고 있다(Sousa et al., 2012). 그러나 흡착 기술의 경우 흡착제 제조과정이 복잡하고, 생산단가가 고가라는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로 최근 흡착 기술은 저렴한 산업부산물을 사용한 흡착제 개발연구에 초점이 맞추어지고 있다.

본 연구에서도 이러한 소재로서 제철소 열연공정에서 발생하는 부산물인 밀 스케일(mill scale)을 흡착제 원료로 사용하였으며, 이를 공침전 합성 방법을 통해 마그네타이트를 제조하여 인 흡착제로 적용하였다.

Received 20 July 2016, revised 26 July 2016, accepted 28 July 2016

*Corresponding author: Younggyun Choi (E-mail: choiyg@daegu.ac.kr)

pp. 361-367
pp. 369-379
pp. 381-389
pp. 391-399
pp. 401-408
pp. 409-415
pp. 417-425
pp. 427-440
pp. 441-447
pp. 449-457
pp. 459-469

마그네타이트는 Fe₃O₄의 구조를 가진 산화철의 한 종류이며, 인 흡착 제거에 있어 우수한 흡착 성능을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다(Daou et al., 2007). 또한, 마그네타이트는 그 순도와 입자크기에 따라 흡착 성능에 큰 차이를 나타내는 것으로 알려져 있다(Anh T., 2012). 흡착제의 입자크기는 흡착면적과 연관이 있어 인 흡착 성능에 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 입자크기가 작아지게 되면 인 흡착능이 증가하게 된다. 그러나 입자크기가 sub-micron 또는 nano 크기까지 작아지게 되면 적용의 안전성과 유지관리의 문제가 발생하여 실규모 처리시설에의 적용이 매우 까다로워지게 된다.

따라서 본 연구에서는 마그네타이트를 높은 순도로 합성하기 위한 방안과 입자크기를 제어하기 위한 연구를 동시에 진행하였다. 밀 스케일로부터 공침전 방법을 이용하여 마그네타이트 합성 시 순도 및 입자크기에 미치는 영향인자로는 알칼리 종류 및 농도, 합성 온도, 합성 시간 등이 있다(Legodi and Waal, 2007). 이 중 본 연구에서는 알칼리 종류 및 농도에 따른 마그네타이트의 순도와 입자크기 변화를 알아보고자 하였다. 또한, 이에 따라 합성된 마그네타이트의 흡착제 적용 가능성을 판단하기 위해 인 흡착 성능을 평가하였다.

2. Materials and Methods

2.1 실험재료

흡착제 제조를 위해 제철소 열연공정에서 발생하는 밀 스케일을 원료소재로 사용하였으며, 이를 인 흡착제로 활용하기 위해 산과 염기를 사용하여 공침전시켜 마그네타이트를 합성하였다. 흡착제 원료로 사용된 밀 스케일 및 합성된 마그네타이트의 물리·화학적 특성은 본 연구의 선행 연구에 자세히 제시되어 있다(Chun and Choi, 2015). 열연공정에서 발생하는 밀 스케일은 입자크기가 불규칙하고 그 조성이 wustite, magnetite, hematite 등의 복합상을 나타내고 있다(Chen and Yuen, 2001).

본 연구는 이러한 복합상의 밀 스케일로부터 인 흡착에 가장 우수한 성능을 가진 마그네타이트를 Fig. 1에 제시한 방법에 따라 합성하였다. 마그네타이트의 순도는 제조과정에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져

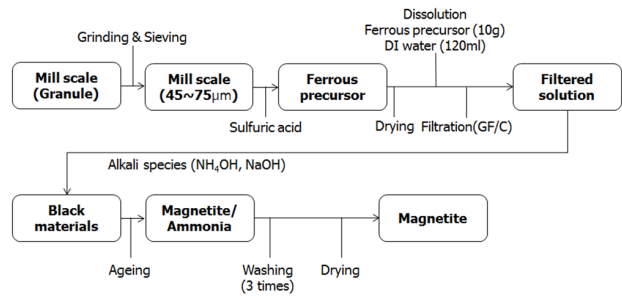


Fig. 1. Process for the magnetite synthesis from 밀 스케일.

있으며, 그 중 철과 알칼리의 당량비가 순도에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다(Choi et al., 2016). 이에 본 연구에서는 알칼리 종류와 Fe 대비 알칼리의 당량비를 조절하여, 높은 순도의 마그네타이트를 제조하기 위해 Fe : OH의 최적 당량비 결정 실험을 실시하였다.

2.2 마그네타이트 합성을 위한 최적 Fe : OH 당량비 결정 실험

마그네타이트는 합성 시 철과 알칼리의 당량비가 1:1 이상의 영역에서 합성되는 것으로 알려져 있다(Gnanaprakash et al., 2007). 또한, 철과 알칼리의 합성비는 마그네타이트의 순도에 큰 영향을 미친다. 이에 따라 본 연구에서는 마그네타이트 합성 과정에서 알칼리의 종류와 주입 당량을 조절하여 주어진 실험조건 하에서 가장 높은 순도의 마그네타이트를 얻을 수 있는 Fe : OH의 당량비를 파악하고자 하였다 (Table 1). 합성 과정에서 알칼리 종류는 가성소다와 암모니아수를 사용하였으며, 이 때 주입된 알칼리 당량은 가성소다의 경우 0.3-0.9eq(Chun and Choi, 2015), 암모니아수의 경우 0.4-1.0eq(Legodi and Waal, 2007)로 고정되었다.

각 조건에서 합성된 마그네타이트의 순도는 XRD peak intensity로 검량선을 작성하여 분석하였다. 검량선 작성을 위해 순도 94% 상업용 마그네타이트(Iron Oxide, 94.0%, JUNSEI)와 침철석(Goethite, 63%, Sigma Aldrich)을 혼합하여 마그네타이트 비율이 각각 10, 30, 50, 80, 94%가 되도록 하였다. 검량선 작성 후 선형 회귀식을 유도하였으며, 회귀식은 마그네타이트 순도 분석에 이용되었다. 이렇게 합성된 마그네타이트의 당량비 최적 조건을 기준으로 하여 마그네타이트 입도제어 실험을 실시하였다.

**Table 1.** Experimental condition for optimizing the equivalent ratio of Fe and OH (Fe : OH)

Fe precursor solution	Fe precursor 20g(dried)/DI water 240ml (0.3eq Fe)							
Alkali species	NaOH				NH ₄ OH			
DI water volume	1L				1L			
Alkali dosage (Fe : OH)	0.3eq (1:1)	0.5eq (1:1.6)	0.7eq (1:2.3)	0.9eq (1:3)	0.4eq (1:1.3)	0.6eq (1:2)	0.8eq (1:2.6)	1.0eq (1:3.3)

Table 2. Experimental condition for magnetite synthesis: alkali species and concentration

Fe precursor solution	Fe precursor 20g(dried)/DI water 240ml							
Alkali species	NaOH				NH ₄ OH			
Alkali dosage	0.5eq				0.6eq			
Solution vol.(L)	1	0.75	0.5	0.25	1	0.75	0.5	0.25
Solution conc.(N)	(0.5)	(0.67)	(1.0)	(2.0)	(0.6)	(0.8)	(1.2)	(2.4)

2.3 알칼리 종류 및 첨가농도 변화에 따른 입도변화 분석

마그네타이트 합성과정에서 입자크기에 영향을 미치는 인자로는 알칼리 종류, 첨가농도, 반응온도 등이 있다(Yoon et al., 2014). 이 중 본 연구에서는 마그네타이트의 입도 제어를 위해 알칼리 종류 및 첨가 농도에 따른 합성 실험을 실시하였으며, 이에 따라 합성된 마그네타이트의 입도 분포를 알아보았다. 마그네타이트 합성시 알칼리 당량은 Fe : OH 당량비 최적화 실험의 결과를 바탕으로 각각의 알칼리 종류에 따라 순도가 가장 높게 제조된 것을 사용하였다. 이 때의 알칼리 당량은 가성소다의 경우 0.5eq, 암모니아수의 경우 0.6eq였다. 본 실험에서는 알칼리의 종류와 첨가 농도를 Table 2와 같이 조절하였으며, 알칼리 첨가 농도는 당량을 고정한 후 용매의 부피를 달리하여 제조되었다. 이렇게 합성된 마그네타이트의 입도분포를 알아보기 위해 PSD(Particle Size Distribution, Particle and Pore Size Analysis System, Model ASAP2010, Micromeritics) 분석을 실시하였다. 또한, Table 2의 합성조건에 따라 제조된 각각의 마그네타이트를 인 흡착 성능 검증을 위해 흡착 용량 평가를 실시하였다.

2.4 제조 마그네타이트 활용 인 흡착 특성 분석

알칼리 종류 및 첨가농도에 따라 합성된 마그네타이트가 인 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 회분식 흡착 실험을 하였다. 회분 실험은 알칼리 종류 및 첨가농도에 따라 합성된 8가지의 마그네타이트를 250ml 삼각플라스크에 0.25g투입한 후 인(phosphate)

농도가 20mgP/L가 되도록 KH₂PO₄를 사용하여 제조한 용액을 투입하여 실시하였다. 용액의 pH는 6.5로 보정한 후 shaker를 사용하여 200rpm에서 4시간 동안 흡착을 진행하였다. 모든 시료는 채취 후 membrane syringe filter (0.45 μ m, Millipore)를 이용하여 즉시 여과한 뒤, AS14A 칼럼이 장착된 IC(Ion Chromatography, Model ICS-1000, Dionex)를 사용하여 인 농도(PO₄³⁻-P)를 분석하였다. 분석된 인 농도를 바탕으로 마그네타이트의 흡착용량을 산정하였다.

3. Results and Discussion

3.1 마그네타이트 합성을 위한 최적 Fe : OH 당량비 결정

Fe : OH의 당량비에 따라 합성된 마그네타이트의 순도 평가(XRD 분석)를 통해 마그네타이트 합성에 필요한 최적의 Fe : OH 합성 당량비를 결정하였다. 알칼리 종류 및 Fe : OH 당량비에 따라 합성된 마그네타이트 입자의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 제시하였다. 가성소다를 사용하여 합성한 마그네타이트는 Fe : OH가 1 : 1.6일 때 가장 높은 순도로 제조되었으며, 암모니아수를 사용하여 합성한 마그네타이트는 1 : 2의 당량비 조건에서 가장 높은 순도로 제조되었다. 공침시 마그네타이트를 합성하기 위해서는 Fe : OH 당량비가 1 이상의 영역에서 일어나는 것으로 알려져 있으며, 본 연구의 결과 또한 1이상의 영역인 1 : 1.6(가성소다), 1 : 2(암모니아수)의 조건에서 각각 93%와 87%(Table 3)로 가장 높은 순도의 마그네타이트가 합성되었다.

Table 3. The effects of alkali species and concentration on the purity of the synthesized magnetite

Alkali species	NaOH				NH ₄ OH			
Alkali dosage (Fe : OH)	0.3eq (1:1)	0.5eq (1:1.6)	0.7eq (1:2.3)	0.9eq (1:3)	0.4eq (1:1.3)	0.6eq (1:2)	0.8eq (1:2.6)	1.0eq (1:3.3)
Magnetite content (w/w, %)	91	93	91	82	84	87	86	77

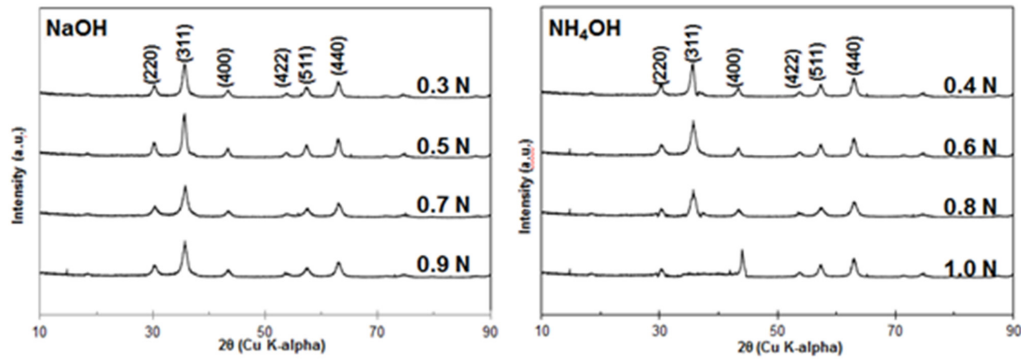


Fig. 2. XRD results of the synthesized magnetite.

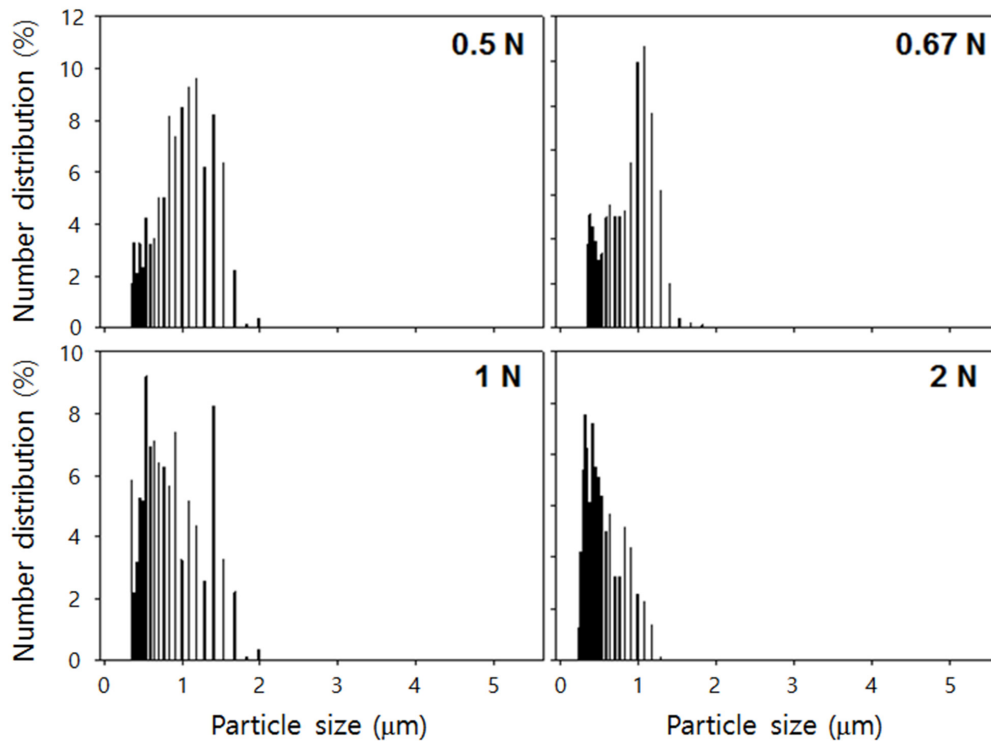


Fig. 3. The size distribution of the magnetite particles produced from the co-precipitation with NaOH.

3.2 알칼리 종류 및 첨가농도 변화에 따른 입도변화

가성소다와 암모니아수의 알칼리 첨가부피를 달리 하여 마그네타이트를 합성하였으며, 각각의 첨가부피에 따라 합성된 마그네타이트의 PSD(Particle Size

Distribution) 측정 결과를 Fig. 3과 4에 제시하였다. 또한 PSD 분포 그래프에서 각 크기별 입자 개수를 고려하여 평균입도를 계산한 결과를 Fig. 5에 제시하였다.

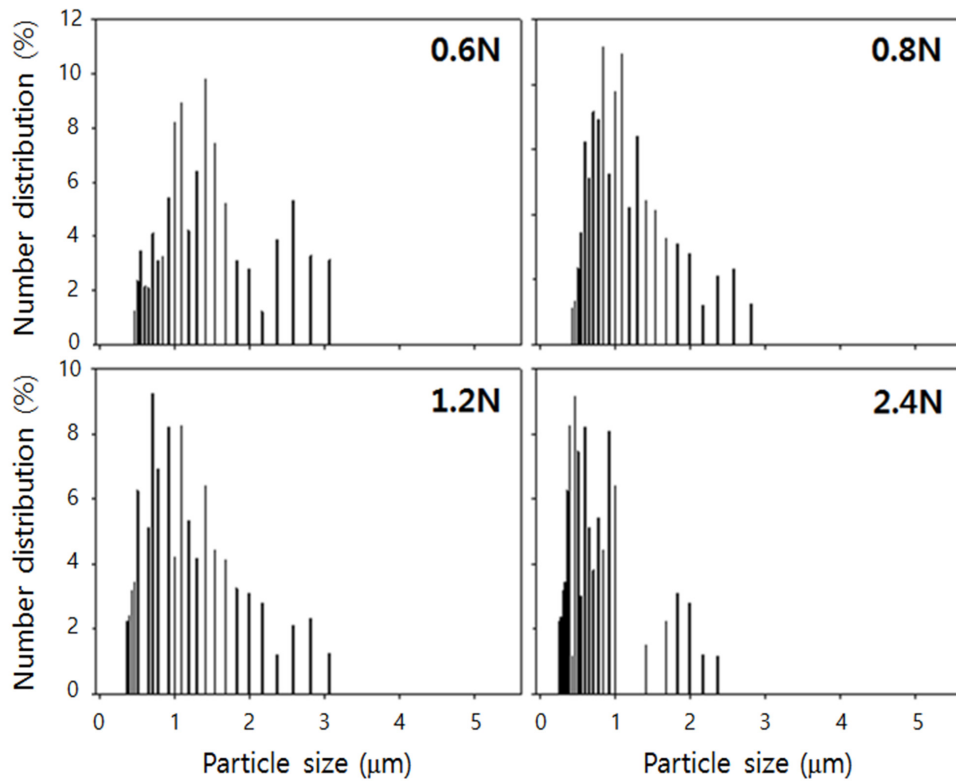


Fig. 4. The size distribution of the magnetite particles produced from the co-precipitation with NH_4OH

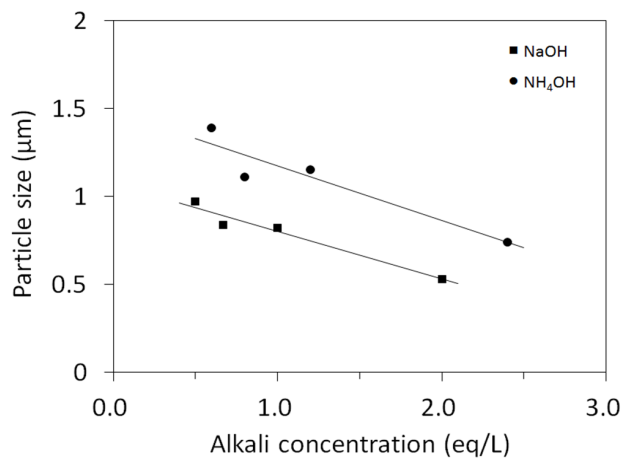


Fig. 5. Averaged size (diameter) of the magnetite particles synthesized with different alkali species and concentration.

Fig. 5에 제시된 결과로부터 가성소다를 사용하여 합성한 마그네타이트의 경우 농도가 증가함에 따라 입도가 작아지는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 암모니아수를 사용하여 합성한 마그네타이트의 입도결과도 이와 유사한 결과를 나타내었다. 이는 첨가부피가 줄어 알칼리 농도가 상대적으로 증가하게

되고 알칼리 농도가 증가함에 따라 반응속도가 빠르게 나타난 것이 주요한 원인으로 판단된다. 빠른 반응속도는 입자의 핵생성을 활발하게 하는 반면 입자성장을 방해하여 전반적인 입도분포는 작게 나타난다 (Ahn et al., 2012). 본 연구에서 가성소다를 사용하여 합성한 마그네타이트가 암모니아수를 사용하여 합성한 마그네타이트에 비해 입자크기가 작은 양상을 나타내었다. 이는 가성소다의 경우 암모니아수보다 강염기이며, 마그네타이트 합성 시 강염기에 의해 반응이 빠르게 나타나 입자성장에 영향을 주었기 때문으로 판단된다(Suslick et al., 1996).

3.3 마그네타이트의 인 흡착 특성

알칼리 종류와 농도에 따라 제조된 마그네타이트의 흡착제 이용 가능성을 파악하기 위해 인 흡착용량 분석을 실시하였다. 가성소다와 암모니아수를 사용한 각 각의 4가지 첨가부피에 따라 합성된 마그네타이트의 인 흡착 용량 분석 결과를 Fig. 6에 제시하였다.

가성소다와 암모니아수 모두 당량 농도를 증가시켜 마그네타이트를 합성할수록 인 흡착용량이 증가하는

- pp. 361-367
- pp. 369-379
- pp. 381-389
- pp. 391-399
- pp. 401-408
- pp. 409-415
- pp. 417-425
- pp. 427-440
- pp. 441-447
- pp. 449-457
- pp. 459-469

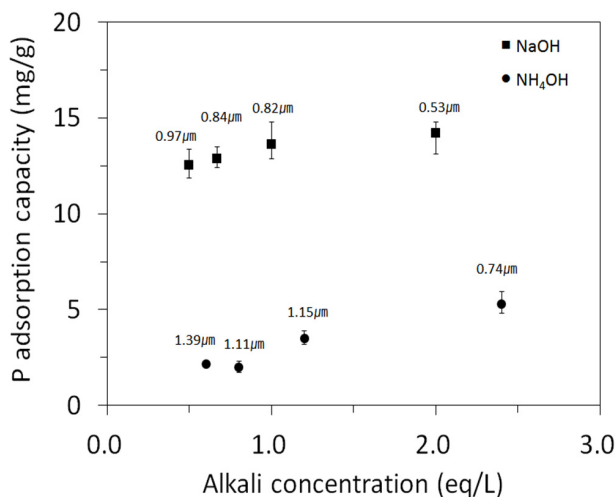


Fig. 6. Phosphate adsorption capacity of the magnetite particles synthesized with different alkali species and concentration.

양상을 나타내었다. 이는 알칼리 농도가 증가함에 있어 마그네타이트의 입자크기가 줄어 유효 흡착면적이 전반적으로 증가하였기 때문일 것으로 판단된다(Zeng et al., 2004; Daou et al., 2007).

4. 결론

1) 알칼리를 사용한 공침방법으로 마그네타이트 합성시 철과 알칼리의 비, 알칼리 종류에 따라 마그네타이트의 순도가 다르게 나타났다. 가성소다를 사용하였을 경우 당량비(Fe : OH) 1 : 1.6에서 가장 높은 순도를 나타내었으며, 암모니아수를 사용하여 합성한 경우에는 당량비 1 : 2에서 가장 높은 순도를 나타내었다.

2) 마그네타이트 공침 입자 크기는 강알칼리인 가성소다를 사용하여 합성하였을 경우가 전반적으로 작게 나타났으며, 약알칼리인 암모니아수를 사용하였을 경우에는 입도분포가 상대적으로 큰 것으로 확인되었다. 이는 빠른 반응속도에 따라 입자의 핵생성이 활발히 진행된 결과로 판단되었다.

3) 강알칼리인 가성소다를 사용하여 제조한 마그네타이트가 동일한 양을 사용하였을 경우 보다 높은 인 흡착용량(12-15mgP/g)을 나타내었다. 반면 암모니아수를 사용하여 제조한 마그네타이트는 2-5mgP/g의 흡착용량을 나타내어 입도분포가 흡착용량에 매우 큰 영향을 준 것으로 확인되었다.

사 사

본 연구는 환경부 "환경산업선진화기술개발사업 (과제번호: 2015000150006)"의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Adriano, F. D. S., Tiago, P. B., Elis, C. C. G., Antoninho V., Elisane, L. (2012) Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide, *Chemical Engineering Journal*, 210, pp. 143-149.
- Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., Kim, J. D. (2012). Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method. *Journal of Physical Chemistry*, 116, pp. 6069-6076.
- Buzin, P. J. W. K. D., Vigânico, E. M., Silva, R. D. A., Heck, N. C., Schneider, I. A., Menezes, J. C. S. D. S. (2014) Production of Ferrous Sulfate From Steelmaking 밀 스케일, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(4), pp. 353-359
- Chen, R. Y., Yuen, W. Y. D. (2001) Oxide-Scale Structures Formed on Commercial Hot-Rolled Steel Strip and Their Formation Mechanisms, *Oxidation of Metals*, 56(1), pp. 89-118
- Choi, Y., San, P., Doliente, J. E., Maeng, M., Dockko, S., Choi, E. (2016). Adsorptive removal of arsenate using inorganic magnetite particles. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-9
- Chun, H. C., Choi, Y. G. (2015) A Study on the 밀 스케일 Pretreatment and Magnetite Production for Phosphate Adsorption, *Journal of Korean Society of Environment Engineering*, 37(4), pp. 246-252.
- Daou, T. J., Begin-Colin, S., Greneche, J. M., Thomas F., Derory, A., Bernhardt, P., Legare, P., Pourroy, G. (2007). Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19, pp. 4494-4505.
- Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., Philip, J., Raj, B. (2007). Effect of initial pH and temperature or iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103, pp. 168-175
- Kim, J. H., Lim, C. S., Kim, K. Y., Kim, D. K., Lee, S. I., Kim, J. S. (2008) Application of Adsorption Characteristic of Ferrous Iron Waste to Phosphate Removal from Municipal Wastewater, *Korean Journal of Environmental*



- Agriculture* 27(3), pp. 231-238.
- Lee, S. M. Ahn, J. E. (2015) Comparison of Phosphate Recovery Potential from Alum, PAC, FeSO₄ Coagulation Sludge and Return Sludge Ash using Various Chemical Agents, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(2), pp. 133-140
- Legodi, M. A., Waal, D. D. (2007) The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from 밀 스케일 iron waste, *Dyes and Pigments*, 78(1), pp. 161-168
- Richard J. H., Andrew P. (1996) Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution : Curie temperatures, magnetic susceptibilities and cation ordering, *American Mineralogist*, 81, pp. 375-384
- Safaa, M. R. (2013) Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash, *Housing and Building National Research Center*, 9(3), pp 270-275
- Suslick, K. S., Fang, M., Hyeon, T. (1996). Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of the American Chemical Society*, 118, pp. 11960-11961
- Yoon, S. Y., Lee, C. G., Park, J. A., Kim, J. H., Kim, S. B., Lee, S. H., Choi, J. W. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide particles. *Chemical Engineering Journal*, 236, pp. 341-347.
- Zeng, L., Li, X., Liu, J. (2004). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38, pp. 1318-1326.

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469