

> 研究論文 <

염산 산세 폐액에서의 철산화물의 회수

이성룡 · 정유엽 · 안영민 · 윤 정* · 함용길

동아대학교 공과대학 금속공학과

*경동금속산업주식회사

Formation of Iron Oxides in a Waste Pickling Liquor

S.R. Lee, Y.Y. Jeong, Y M Ahn, J. Yoon and Y G. Hwang

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University

*Kyung-Dong Metal Industry Co. Ltd.

요 약 소규모 공장 규모의 알카리 및 산공정법에 의해 철강의 산세 폐액으로 부터 α -FeOOH 를 제조하였으며, 이때 합성된 분체를 TEM, SEM, TG-DTA, XRD, VSM 및 화학분석으로 물성을 조사하였다. 실험 결과에 의하면, α -FeOOH 의 제조에 있어서 알카리 공정의 반응 시간이 짧으며, 제조된 분체는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 의 크기로 침상을 나타내었다. 또한 제조 방법에 따라 α -FeOOH 와 α -Fe₂O₃ 가 생성되며 이들은 미려한 황색 및 적색을 띠고 있었고 α -Fe₂O₃ 를 370°C 의 수소 분위기에서 1 시간 환원하면 367(Oe) 및 86.7(emu/g) 의 자성을 갖는 Fe₃O₄ 가 얻어질 수 있었다.

ABSTRACT The α -FeOOH powders were prepared by alkaline and acidic method on the small scale plant from the waste pickling liquor of iron. α -FeOOH, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ powders were examined by TEM, SEM, TG-DTA, X-ray diffraction, VSM and chemical analysis.

The results obtained from the experiment could be summarized as follows : the reaction time for the preparation of α -FeOOH was observed to be smaller in the case of alkaline method and the products was acicular with the size of about $0.5 \mu\text{m}$. The color of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ was lovely yellow and red, respectively. The magnetic properties of Fe₃O₄ obtained by the reduction of α -Fe₂O₃ in the H₂ atmosphere at 370°C for 1 hour showed 367(Oe) and 82.7(emu/g).

1. 서 론

철강의 산세는 1965 년대에 들어 황산 산세로 부터 염산 산세법으로 바뀌기 시작하여 현재는 철강 산세라인의 약 90%가 염산 산세법을 채택하고 있다.

산세 폐액에는 철 이온이 8~12 wt%정도 함유되어 있으며 이들 폐액의 발생량과 처리 설비비에 대한 경제성의 문제로 말미암아 중·소규모 산세 폐액 발생업체들로 인한 환경공해는 사연과 국민의 건강에 위해요인이 된다. 산세 폐액으로부터

Table 1. Chemical Compositions of the Waste Pickling Liquor (wt. %)

comp.	T Fe	Cl	Al	Si	Ca	Mn	Cr	Ni	Mg
sample	12.53	5.780	0.0191	0.0138	0.0141	0.1185	0.0050	0.0010	0.0015

산화철을 생성시키는 방법에는 드라보법, 루루기법, 루스나법 등 침여종류로서, 유동 또는 분부배소를 이용하여 열분해시키는 건식법¹⁾과 철염 수용액에 알칼리를 가해 중화시키고 가열반응 및 산화반응을 거쳐 수용액 중에서 여러가지 철산화물을 얻는 습식법²⁻⁶⁾으로 대별된다.

습식법으로 생성되는 철산화물로서, 황색의 침상정형태인 α -FeOOH (Goethite)^{7,8)}, β -FeOOH (Akaganeite)⁹⁾, γ -FeOOH (Lepidocrocite)¹⁰⁾를 들 수 있으며 입자형태별로는 침상⁷⁻¹⁰⁾, 미립상¹¹⁾, 방추상¹²⁾, 판상¹³⁾, NP상¹⁴⁾ 등으로 나눌 수 있다. 생성된 입자의 형태와 침상비, 입도, 입도분포, 색조 등으로 사용된 철염의 농도, 결정핵을 만드는 방법 및 양, 성장 온도, 산화속도 등에 따라 민감하게 변화한다¹⁵⁾.

본 연구에서는 염산산세 폐액을 이용하여 침상정 게타이트를 제조함에 있어서 산성법과 알칼리법을 비교 검토 하였으며, 생성된 게타이트를 원료로 하여 Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃를 제조한 후 이들의 자기적 물성을 조사 검토하였다. 또한 실험실적 방법에서 나아가 소형 공장화 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 철산세 폐액의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

산세 폐액중의 유리산의 감소와 폐액의 정제를 위하여 철스크랩과 알칼리를 첨가하여 정제액으로 철분 농도 150 gr/l로 만들어 실험시료로 사용하였으며 α -FeOOH의 제조방법은 Fig.1과 같다.

NaOH와 분산제인 헥사메타 인산소-다는 시판용 제품을 물에 용해한 후 적정비로 희석하여 사용하였다. 2 l와 10 l 반응용기를 사용하여 소정의 실험실적 반응조건을 선정한 후, Fig.2와 같은 1m³ 용량의 반응조를 이용하여 소형 공장화 실험을 하

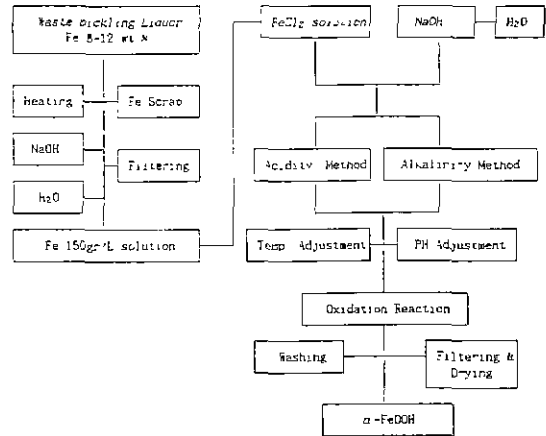


Fig.1. Procedure of α -FeOOH preparation.

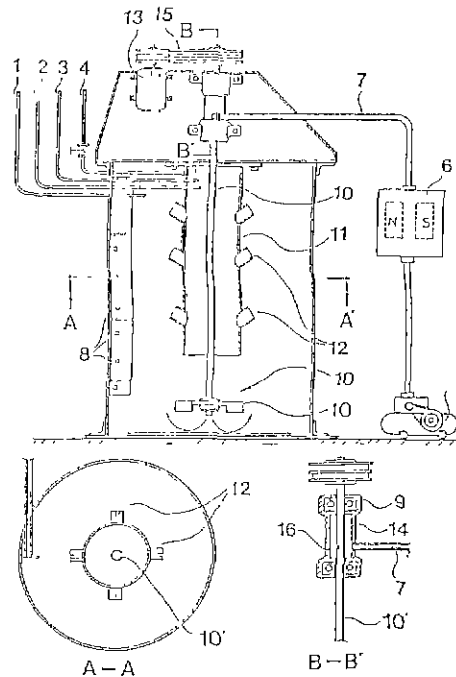


Fig.2. Schematic equipment of production for α -FeOOH.

었다

온도 조절은 보일러시스템, pH 조절은 솔레노이드 밸브를 이용한 알칼리용액과 산성 정제액의 선택 첨가로 수행하였으며, 산화 공기의 주입은 교반기와 더불어 다이어프램 펌프와 고속 자화기로 공급하였다. 또한 온도조절, pH 조절 및 교반속도는 센서를 이용하여 컴퓨터 프로그램으로 자동 조절 되도록 하였다.

Fig.2 에서 보는 바와 같이 반응기는 수증기로 온도를 조절할 수 있도록 반응기의 내벽에 수개의 수증기 분사공(8)을 설치하였으며, 그 반응기 중심부의 베어링(9)에 교반기(10)의 증공축(10')을 고정 연결하였다. 또한 교반기 회전시에 생기는 원심력에 의해 자연공기가 자연공기 송입관(4)을 통해서 자연 유입되도록 하였으며 동시에 NaOH 수용액 및 분산제를 각각 NaOH 송입관(2), 분산제 송입관(3)을 통해서 공급하면서 이들이 반응기 내의 정액과 완전 혼합될 수 있고, 교반기의 회전 속도에 따라 산화속도가 조절될 수 있도록 원통관체(11)를 반응기 상부 내측에 부착 고정하였으며, 그 원통관체는 측면에 수개의 통공(12)이 설치되어 있고 하반부가 열려 있는 원통관체이다. 한편 속성 시에는 자연공기를 유입시키면서 동시에 교반기 증공축의 밀폐형 베어링 박스(14)에 고속 자화기(6)를 통해 자화공기가 유입되도록 자화공기 유입관(7)이 연결되어 있으며, 그 외 정액 송입관(1), 공기 압축기(5), 모터 동력장치(13), 벨트(15), 자화공기 유입공(16) 및 임펠러(10'')로 구성된 침상정 계타이트의 제조 장치이다.

α -FeOOH의 생성은 산성법과 알칼리법으로 구분하여 실험을 수행하였다. Fig.3에서 보는 바와 같이 산성 영역법(B 구역)은 자기기록용 및 착색용의 α -FeOOH 제조에 또한 알칼리성 영역법(A 구역)은 자기기록용의 α -FeOOH 제조에 이용된다고 알려져 있으며¹⁶⁾ Fig.3에서 적정반응구역을 선정하여 실험하였다.

산성법에 의한 반응은 산성폐액을 농축 정제한 정액(Fe^{2+} 150 gr/l) 100 l를 반응기에 주입하고, 공기를 별도로 주입하지 않고 교반기만 200 rpm으로 교반하면서 온도를 50°C 범위가 되게 조절하고

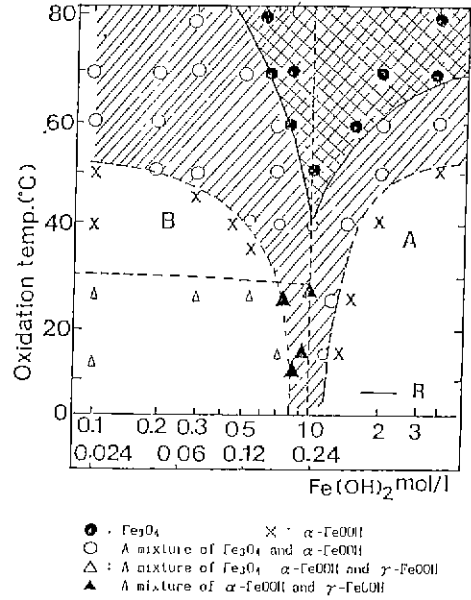


Fig.3. Products from the oxidation reaction of $Fe(OH)_2$ colloidal solution.

25% NaOH 수용액 160 l에 hexa 메타인산소-다 100 gr/ton FeOOH 기준으로 첨가한 용액을 서서히 가하여 pH 6 2~6.5 범위로 조절하고 30 분동안 균질화 처리한 후에 (1차 반응구간), 온도를 80°C로 상승시키고 계속 교반하면서 정제액 60 l를 서서히 주입하여 pH 5가 되도록하고 45~50 분동안 계타이트입자를 숙성시킨다(2차 반응구간). 다음 2차 반응구간을 지나서 pH 2~pH 2.3이 되면 압축공기를 주입하여 3시간 동안 유지시켰다(3차 반응구간). 그리고 알칼리법에 의한 반응은 정제액에 대하여 4.5% 중화율에 해당하는 NaOH의 첨가와 25°C 온도조건에서 1시간 동안 hexa 생성시킨 다음 정제액 100 l와 알칼리 당량비($R=2NaOH/FeCl_2$)3.5R에 해당하는 25% NaOH 260 l에 hexa 메타인산소-다 200 gr/ton FeOOH 기준으로 첨가한 용액을 일정한 속도로 주입한 후 (pH 13.5), 온도를 45°C로 유지시키면서 2시간 30분간 공기 산화시켰다.

상기 반응후 제조된 생성물을 충분히 수세한 후 여과하여 70°C에서 10시간 건조한 다음 시료분할

로 하였다.

제조된 분말의 형상은 TEM(Jeol 사, Jem-2000 CX), SEM(Jeol 사, JSM-35CF)을 이용하여 관찰하였으며, 생성물의 조성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku 사, D/max-II_A)를 이용하였다. 또한 TG-DTA(Rigaku 사, PTC-10A)로써 케타이트의 열적특성을 조사한 후, 자기적 특성을 VSM(Toei 사, VSM-5)을 이용하여 측정하였다. 측정시 분말의 충진밀도는 약 1 g/cm³, 인가자장 5 KOe 로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

산성 영역법과 알카리 영역법에 의한 케타이트 생성반응을 시간에 따른 pH 변화 곡선으로서 Fig.

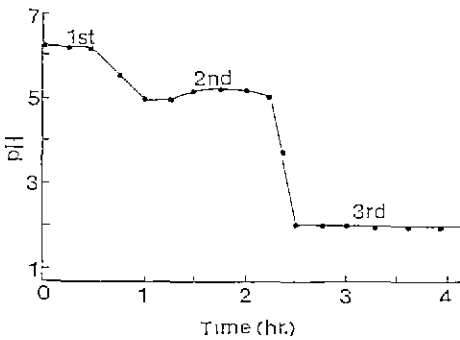


Fig. 4. Relationship between pH and reaction time with making α -FeOOH in acidity method.

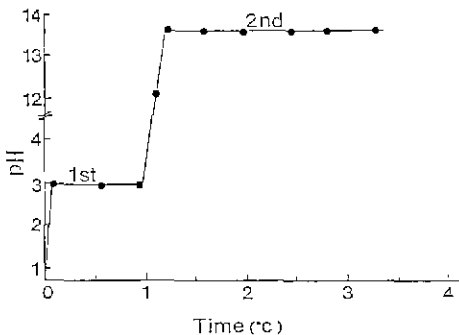


Fig. 5. Relationship between pH and reaction time with making α -FeOOH in alkalinity method.

4 와 Fig.5 에 나타내었다.

Fig. 4 에서 보는 바와 같이 1 단계구간은 균질화 및 핵생성 반응이며 2 단계구간은 핵성장 반응이며, 3 단계구간은 숙성 및 안정화 반응 구간으로 나눌 수 있다¹⁷⁾. 특히 3 단계 구간에서의 반응완료 시간이 고속 자화 공기처리의 경우가 그렇지 않는 경우보다 1.2~1.5 배 단축되었으며, 여과액 중에서는 Fe 함량이 0.3 g/l 까지 감소하는 효과를 얻을 수 있었다.

Fig.5 에서는 1 단계반응은 핵생성구간이며 2 단계반응은 핵성장 및 안정화구간이라 할 수 있다.

이상과 같은 α -FeOOH 생성반응 결과 수산화철의 회수율은 98.5%이상이었으며, 부산물로 얻어지는 소금은 철 1몰당 약 2.1몰의 소금을 증발 농축으로 회수할 수 있었다.

Fig.6 은 일반공기 처리시와 고속 자화공기 처리시의 순수중의 산소용존량에 대한 비교자료이다.

Fig.6 에서 보는 바와 같이 산소용존량은 고속 자화 처리시가 일반공기 처리시보다 3 배정도 많으며 이는 케타이트 생성반응에서 산화반응에 크게 기여하리라 생각한다.

Photo 1 은 알카리성 영역과 산성 영역에서 제조한 α -FeOOH 와 α -Fe₂O₃ 분말의 투과 전자 현미경 사진이며 배율은 5 만배이다.

사진에서 보는 바와 같이 (a)와 (b)는 각각 알카리성 영역과 산성 영역에서 생성시킨 α -FeOOH 분말이며, (b) (e)와 (c) (f)는 각각 400°C와 500°C 에서 탈수반응시킨 침상정 α -Fe₂O₃ 분말이다.

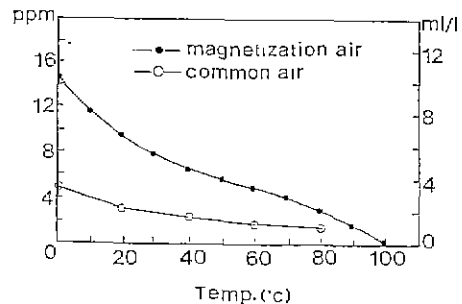


Fig. 6. Comparison an oxygen amount with magnetization air and common air in the distilled water.

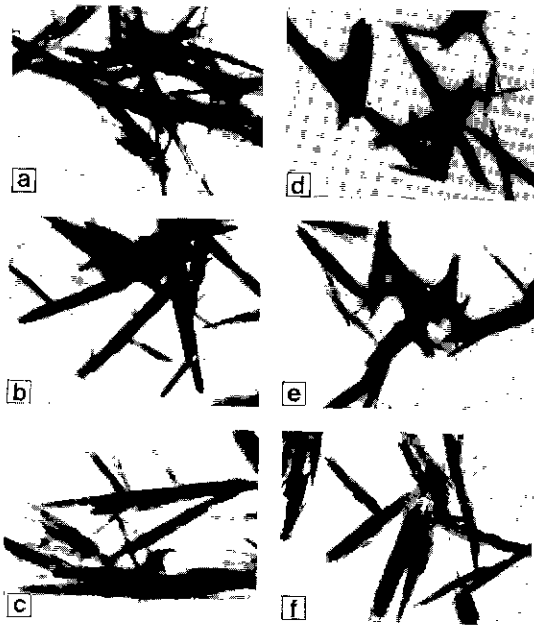


Photo 1. TEM micrographs of various iron oxides with acidity method (a : α -FeOOH, b : 400°C, c : 500°C) and alkalinity method (d : α -FeOOH, e : 400°C, f : 500°C), size : 0.5 μ m/2.5cm.

500°C 까지 고온에서 하소 탈수 처리하여도 입자의 형태가 그대로 유지되고 있음을 알 수 있었으며, α -Fe₂O₃의 순도는 99.3% 이상으로써 특급 적색 안료 품위를 나타내었다.

Fig.7은 생성된 α -FeOOH 분말의 TG-DTA를 이용한 열분석 결과이다. 사용한 분위기는 질소 분위기였으며 승온속도는 20°C/min이다.

Fig.7에서 보는 바와 같이 초기부터 200°C 부근까지는 완만한 무게감소를 보여주며, 200°C ~ 300°C 사이에서 상당한 무게 감소와 함께 탈수에 의한 급격한 흡열 peak가 나타났다. 그 후 570°C까지는 완만한 무게감소를 보이다가 700°C까지는 거의 무게 감소가 없음을 보여준다. α -FeOOH의 탈수시 이론적인 무게 감량은 다음 식과 같이 10.1%이나

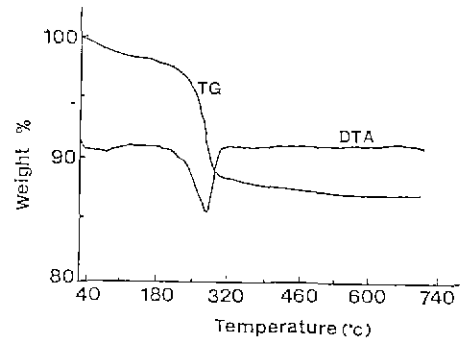
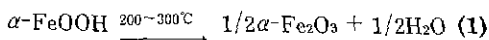


Fig.7. TG-DTA experiment of α -FeOOH powder.

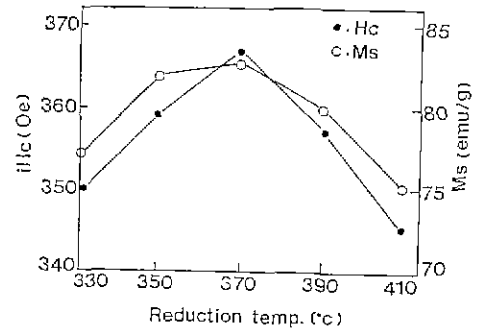


Fig.8. Variation of iHc and Ms of Fe₃O₄ particles as a function of reduction temperature for 1 hour.

Fig.7의 경우 탈수가 완료된 온도로 생각되는 570°C까지의 무게 감소는 12.74%로 이론적인 값인 10.1%와는 약간의 차이를 보여주고 있다. 이와 같은 차이는 초기 α -FeOOH 분말에 약간의 수분이 함유되어 있었기 때문이라 생각된다.

여기에서 얻어진 α -Fe₂O₃는 다음의 반응식¹⁸⁻¹⁹⁾에 나타난 바와 같은 환원 및 산화공정을 거쳐 γ -Fe₂O₃로 전환시킬 수 있었으며 Photo2와 Fig 8은 각각 γ -Fe₂O₃의 SEM 사진과 자기적 물성치를 보여주고 있다.

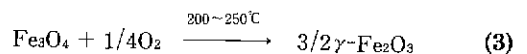
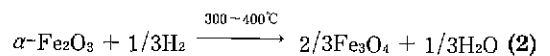


Fig 8에서 보는 바와 같이 1시간 동안 수소 환

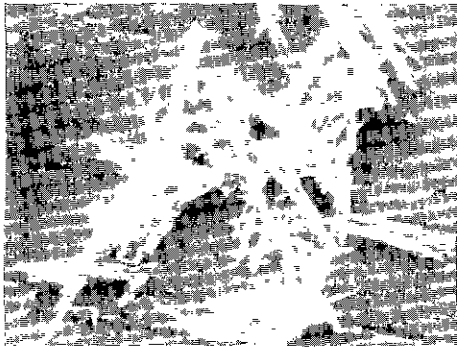


Photo 2. SEM micrograph of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, size $1\mu\text{m}/1.5\text{ cm}$.

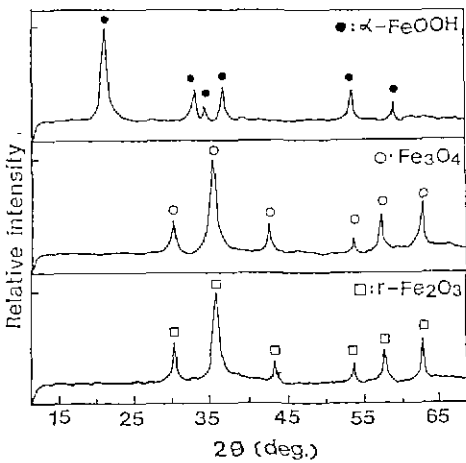


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

원시킨 결과 환원 온도에 따라 보자력과 포화자화 값은 증가하다가 370°C 부근에서 최고값을 나타내며 그 후 감소하는 경향을 나타내었다

보자력은 온도에 따라 345~367(Oe) 분포이며 포화자화치는 75~82.7(emu/g) 분포였다. 이 결과는 300~400°C 에서 10 분간 환원시킨 결과 340°C 에서 보자력과 포화자화가 가장 좋은 값을 나타낸 것으로 보고한 P.C.Kuo 의 실험 결과²⁰⁾와 비교하면 약간의 차이가 있으며 이는 입자의 형태와 크기 등 많은 인자들의 영향²¹⁾이라고 생각된다.

그리고 환원 생성된 Fe_3O_4 분말을 200~250°C 에

서 공기 산화시킨 결과 보자력과 포화자화치는 각각 310~350(Oe)와 65~72(emu/g)을 가진 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 얻을 수 있었으며 주사 전자 현미경(배율: 15,000 배) 관찰 결과를 Photo2 에 나타내었다.

Photo 2 에서 보는 바와 같이 침상 형태를 잘 유지하고 있으며 입자 크기는 0.5 μm 정도로서 자기 기록용 재료로 많이 사용되고 있다.

Fig.9 는 각 철산화물의 성분을 확인하기 위하여 X-선 회절분석한 결과로서 Fig.9 에서 보는 바와 같이 생성된 게타이트 분말과 이를 환원 및 산화 반응시킨 Fe_3O_4 와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 각 성분들을 회절 패턴으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

염산 산세 폐액을 이용하여 자기기록용 및 착색용 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\alpha\text{-FeOOH}$ 제조에 있어서 전체 반응시간은 산성 영역법보다 알칼리성 영역법이 더 작았으며 입자 형태는 모두 침상정을 얻을수 있었다.
2. $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 색채는 황색의 미려한 색상으로써 입자크기는 0.5 μm 정도였으며, 500°C 에서 탈수 처리후에도 입자의 형태는 잘 유지 되었으며 적색의 미려한 색상이었다.
3. 침상정 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 370°C 1 시간 동안 수소 환원시킨 결과 367(Oe)와 82.7(emu/g)의 보자력과 포화자화치를 얻을 수 있었다

참고문헌

1. 柄澤忠義：フェライト用 ベンカラ(Fe_2O_3)，エレクトロニク・セラミクス，2，1， 91-96(1971).
2. 磁性材料 開發 磁粉 高分散化技術，總合技術開發 센터
3. USP 1368748
4. USP 2357096
5. USP 802928
6. 日特公昭 48-27200

7. 日特開昭 62-176923
 8. 日特開昭 53-127400
 9. 日特開昭 48-67197
 10. E.D.Daniel : Tap Noise in Audio Recording, *J. of the Audio Eng. Soc.*, **20**, 2, 92(1972).
 11. 日特開昭 61-111925
 12. 日特開昭 50-80999
 13. 日特開昭 55-23775
 14. 日特開昭 55-4694
 15. 失田義男 : 磁氣記錄材料としての酸化鐵, *エレクトロニク・セラミクス*, **3**, 1, 15(1972).
 16. M.Kiyama : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 1646(1974).
 17. 日特開昭 62-176923
 18. 村田義夫, 笠岡成光 : 各種酸化鐵の 水素 による還元, *化學工學*, **30**(6), 1407(1963).
 19. 森山昭 : 酸化鐵小粒の 水素 による還元反應, *工化誌*, **66**(10), 1407(1963).
 20. P.C. Kuo, C.Y. Chang, T.S. Wu : Preparation and some Magnetic Properties of Acicular γ -Fe₂O₃, *J. Mat. Sci. Lett.*, **1**(4), 137(1982).
 21. A.R.Corradi, E.Mello Ceresa : *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, 3, 1068(1979).

21 世紀에 有望한 主技術概要

Thema 名	概 要
1. 複合材, Al-Li 등의 리사이클링 技術	Al 基複合材 및 Al-Li 合金의 리사이클링 技術確立을 위해, Al 基複合材로부터 Al 分離, 回收技術 Al-Li 合金으로부터의 Li의 分離, 回收技術을 開發한다
2. 알루미늄의 新製鍊, 新精製 및 周邊技術	Al의 리사이클링 能率向上을 위해, Al 으로부터 Fe, Si, Mg, Zn, Mn 등의 金屬과 gas 이외의 不純物을 분리 除去하는 技術을 開發한다.
3. 리사이클링 Metal의 無害化技術	不純物로써 金屬과 세라믹스 등을 含有하는 再生 Metal을 원래의 Metal과 같은 用途에 이용할 수 있도록 含有不純物의 微細化, 均一化의 技術 및 부식성과 기계특성 향상을 꾀하는 技術을 개발한다.
4. 더러운 廢熱의 有效利用技術	未利用에너지의 有效利用을 目的으로서 高性能 파이프, 高耐食性 材質, 水平作動 파이프의 開發 및 dust 除去 시스템의 開發을 수행한다.
5. Freon gas 分離觸媒의 開發	回收再利用이 불가능한 Freon gas 廢棄物處理에 적합한 觸媒分解法을 확립하기 위해 化合物의 分解 生成物에 불소에의 耐성이 뛰어난 觸媒와 担체 的 開發을 行한다.
6. 테이바루 엔진 NO _x 分解觸媒	自動車 엔진으로부터 排出되는 NO _x 의 無害化 탈소장치 的 開發의 일환으로서 NO _x 의 直接分解 觸媒의 開發을 行한다.
7. SiC/Si hetero 接合高溫 半導體 素子의 開發	燃焼制御用 센서의 信號/雜音比를 개선하고 보다 精密인 燃焼制御를 行하기 위해 사용하는 高溫半導體 素子를 Si기판위에 SiC 단결정막을 hetero epitaxial 성장을 시켜서 작성하고, 그 온도 특성을 평가한다.
8. 熱電發電素子의 開發	自然에너지의 排熱에너지를 高效率로 電氣에너지로 變換하는 熱電素子의 高性能化 및 新熱電材料의 開發을 行하는 것과 함께 熱電發展 Module 開發에 의해 에너지 회수의 실용화를 추진한다.
9. 重要希少 Metal의 回收技術	希少資源인 Rare Metal를 Li 電池, 水素貯藏罐, 자석 등의 scrap 으로부터 熔融法, 용매 抽出法 등에 의해 회수하는 技術을 開發한다.
10. 超高效率 太陽電池의 研究開發	3種의 cell을 조합한 積層형 太陽電池를 開發한다. 또 그것을 위한 hetero epitaxial 成長法 및 表面處理技術의 開發을 行한다