

수중의 철 제거 시 생기는 산화철의 결정구조에 관한 연구

On the Crystalline Structures of Iron Oxides formed During Removal Process of Iron in Water

조봉연*

Cho, Bong-Yeon

Abstract

The samples collected from two reactors are analyzed by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy in this study. It is concluded that the iron oxide crystal attached on anthracite media which possesses catalytic ability is identified to be Ferrihydrite, regardless of the value of pH from the analysis of the iron oxide. Iron oxide in Batch reactor is identified to be Microcrystalline goethite.

Keywords : XRD (X-ray diffraction), Mössbauer spectroscopy, Ferrihydrite, Microcrystalline, Amorphous, Goethite, Anthracite, Iron oxide

요 지

2종류의 제철 반응조에 있어서, 각종의 반응조건 하에 생성한 산화철을 x-ray회절과 Mössbauer spectroscopy실험으로 철 산화 물질을 동정한 결과, 여재 표면에 부착한 철 산화물의 결정은 pH 조건에 관계없이 Ferrihydrite($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$)이었으며, Batch(회분) 실험에서 생긴 철 산화 물질은 가수분해에 의해 생긴 것으로, Microcrystalline Goethite 이었다.

핵심용어 : X-ray회절법, Mössbauer spectroscopy, Ferrihydrite, 미정체, 무정형, Goethite, 안스라사이트, 철산화물

1. 서 론

천연수 중에는 수 mg/L, 혹은 수십 mg/L의 철을 포함한 것이 있다. 수중의 철분은 철 박테리아의 성장을 촉진시키며, 관의 폐색이나 음료수로서 맛이나 색의 문제를 일으킨다.

일반적으로 수중의 철은 수용성 제철철의 형태로 존재하기 때문에 이것을 불용성의 제철철염으로서 제거 하는 것이 일반적이다.

수중의 철을 산화 제거하는 방법에는 (1)염소로 산화 후, 생성된 수산화 제철 철 flocc를 침강 분리한다. (2)산화 수산화 철을 코팅한 여재를 사용하여 여과한다. 산화 수산화철은 촉매로서 작용하며, 용존산소에 의한 산화와 여재에의 역류가 동시에 일어난다. 일반적으로 공기는 원수에 injector를 사용하여 공급 한다.

(1)의 방법은 전 염소 혹은 중 염소 처리를 행할 필요가 있으며, 원수가 유기물을 포함한 경우에는 유기염소화합물을 생성할 우려가 있으며, (2)의 방법에는 원수의 수질에 의해 완전히 제거할 수 없는 경우가 있다.

이에 대한 연구로 생물막 여과지를 철의 제거에 적용하여 여재입경, 여과속도, 공기속도, pH, 온도 등에 관해 이미 보

고했다(조봉연, 2004).

본 연구에서는 더욱이 제철철 이온이 공기 산화하는 경우, 반응조의 형태나 반응시의 pH로 인하여 생성하는 산화철의 결정이 어떻게 변화하는 가를 고찰했다. 수중의 철산화물질의 결정구조에 관한 지금까지의 연구로 高井(1976)은 $FeOOH$ 로 동정하였다. 그러나 이것은 X-ray회절로만 분석한 결과이다.

따라서 본 실험에서는 더욱더 정확한 철산화물을 규명하고자 X-ray회절 및 Mössbauer spectroscopy를 이용하였으며, 이들 결정 중에는 철 산화 반응을 촉매로 작용하는 것도 있어, 이 또한 철 결정 구조를 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 제철 반응조 및 시료 채취 방법

반응장치의 개략을 Fig. 1에 나타냈다.

반응조 A는 여재로서 3.36~4.00 mm(기하평균 입경 3.68 mm)의 Anthracite(무연탄)를 충전한 여재 탑의 상부로부터 원수를 유입시켰다. 이 원수에는 이황산나트륨을 첨가하여 잔류염소를 완전히 제거 하였으며, 제철철 원으로서 황

*정회원 · 동국대학교 공과대학 토목환경공학과 교수(E-mail: bycho@dongguk.edu)

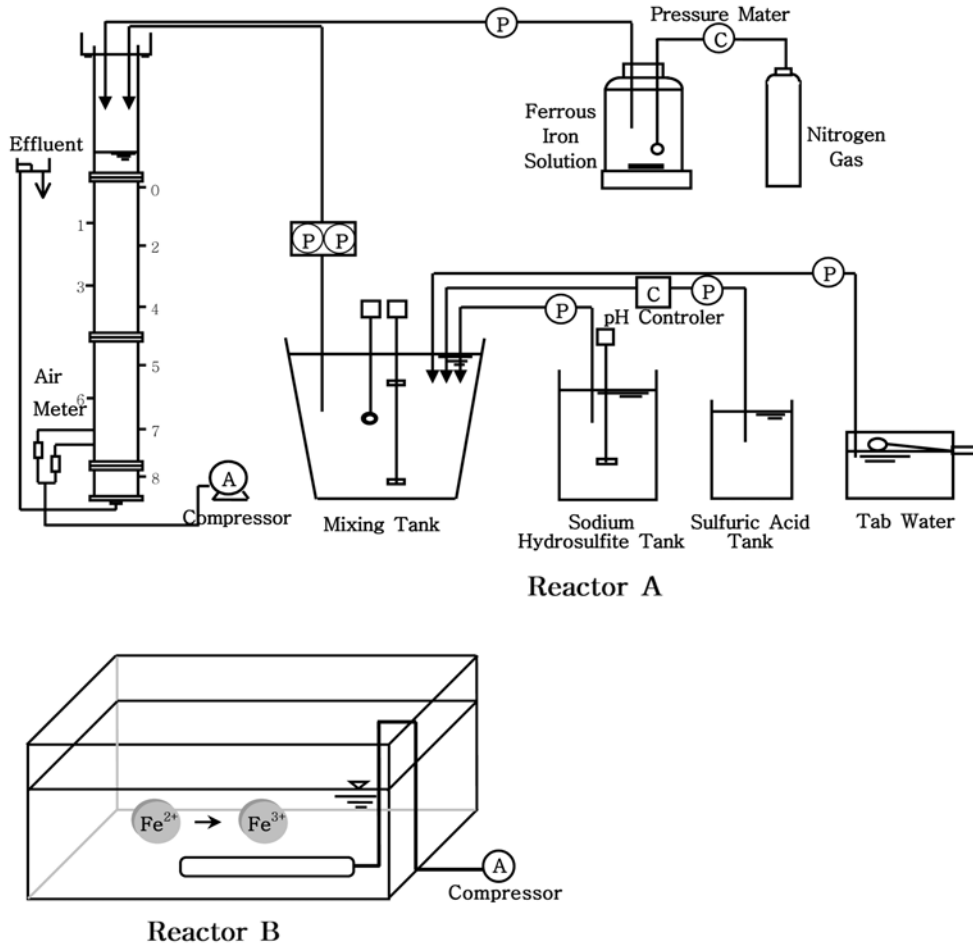


Fig 1. Schematic diagram of experimental apparatus reactor A and reactor B

산철 7수화물을 첨가한 것을 원수로 하여 Fe 농도로서 5 mg-fe/L정도로 유입하였다. 또한, 공기산화에 의해 여과통의 저부로부터 약 100 mm 위에 설치한 포기 구멍으로부터 공기를 여과통내로 공급하였다.

반응조 B는 가로 세로 300 mm의 정사각형 조로 반응조 A와 같은 원수를 공급하였으며, 저부의 산기 관으로부터 공기를 공급하였다. 원수의 pH는 실험조건에 의해 조절하였다.

철산화 물질은 반응조 A에서는 조건에 따라 여과수로부터, 반응조 B는 수조의 batch(회분)실험으로부터 생성한 산화철을 0.22 μm의 여지로 여과하여 산화철을 수집하였다.

2.2 X-ray 회절실험 및 Mössbauer 분광실험

측정에는 회전대음극형 X-ray 발생장치를 사용했다. X-ray 분석법은 정성, 정량분석이 가능하며, 더욱이 물질의 결정상태, 결합상태, 조성분석, 구조해석 등의 정보를 비파괴적으로 얻을 수 있다.

면 간격 d(nm)의 결정에는 파장 λ(Å)의 입사 X선은 다음 조건을 만족할 때 입사각 θ와 같은 각도에서 반사(회절)된다. 실제로 측정하는 것은 회절각 2θ이다.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

여기서 n은 정수이다. 이 식이 X-ray 회절에 관한 Bragg의 조건식이며, 회절각 2θ 측정으로부터 결정면 간격 d를 구하는 것에 이용된다. 즉 q를 변화시켜 반사광강도를 측정하면 (1)식을 만족하는 곳에서 반사광 강도가 피크를 나타내기

때문에 결정면 간격을 알 수가 있다.

측정에는 회전대음극형 X-ray 발생장치(Cu. Kα선 40 keV, 200 mA) graphite monochromator를 갖춘 X-ray 해석 장치를 사용했다. 산화물질은 유리판(가로 35 mm, 세로 50 mm)에 가로 20 mm, 세로 15 mm의 홈에 산화물질을 붙여 측정 했다. 측정값으로부터 (1)식의 d를 계산하여 기지의 data(ASM X-ray power data file)와 비교하여 시료중의 결정 성분을 조사하였다(Powder diffraction standards, 2000).

또한 산화물질을 더욱더 확실하게 동정하기 위해, 시료 1~5에 관해 Mössbauer spectroscopy(佐野, 2000)를 행하였다. 우선, 시료를 32 μm의 체가름을 통해 미세한 분말을 만들어, 이 분말 20 mg과 starch(전분) 1000 mg을 혼합하여 compressor(압착기)로 직경 10 mm, 높이 5 mm의 원주 시료를 만들어 Mössbauer spectroscopy 장치에 장전하여, 분석을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 X-ray 회절 실험 결과

실험에 사용한 시료는 Table 1과 같다.

Table 1의 시료 1-4의 X-ray 회절 실험 결과를 Fig. 2, 3 및 4에 나타냈다. 시료 1-4는 모두 제일철이 산화한 제2철의 미세한 분말로 X-ray 실험결과는 거의 같은 모양을 하고 있으며, 각 시료 모두 결정면 간격 2θ=35도 및 60도

Table 1. Specimen of Iron oxides taken for each sample

Sample	Specimen Content
1	Iron oxide particles adsorbed on the media. pH(7.0~8.5)
2	Iron oxide particles adsorbed on the media. pH(6.0~6.5)
3	Iron oxide particles appeared in filtered water at the top of reactor A column. pH(7.0~8.5)
4	Iron oxide particles adsorbed on the media and appeared at the top of the reactor A column. pH(7.0~8.5)
5	Iron oxide particles obtained from the square reactor B water tank. pH(7.0~8.5)

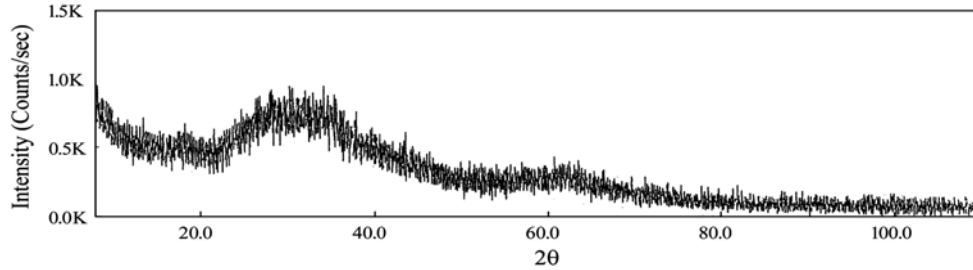


Fig.2. X-ray diffraction of attached materials on the surface of the media with influent of pH 7.0-8.5 (sample 1)

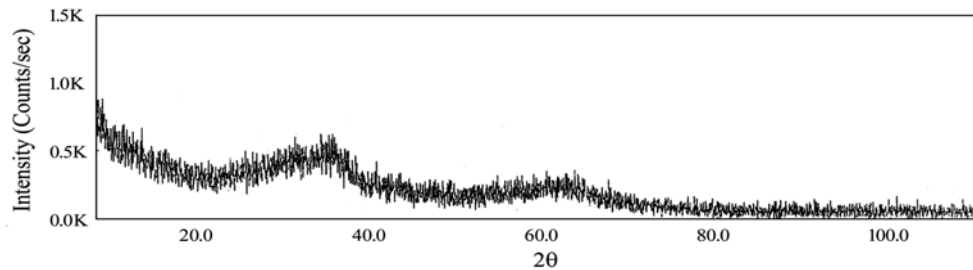


Fig 3. X-ray diffraction of attached materials on the surface of the media with influent of pH 6.0-6.5 (sample 2)

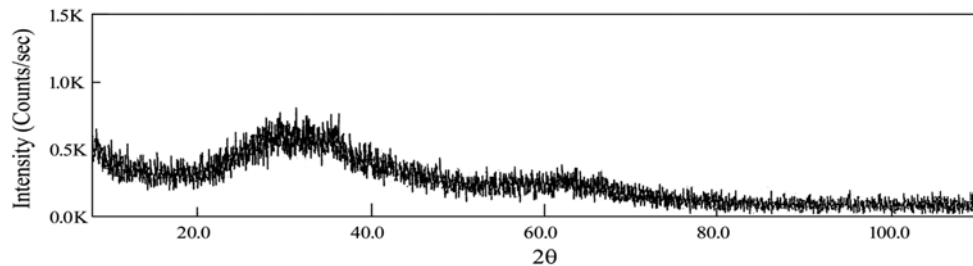


Fig 4. X-ray diffraction of Iron oxide particles adsorbed on the media and appeared at the top of the reactor A pH 7.0~8.5 (sample 3 and 4)

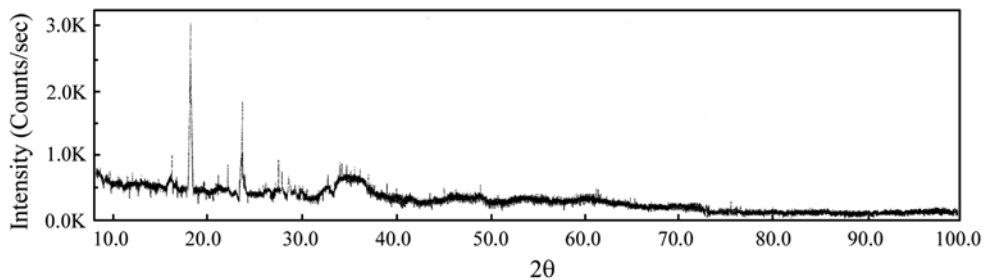


Fig 5. X-ray diffraction of iron oxide particles obtained from the square reactor B water tank pH 7.0~8.5 (sample 5)

부근의 2개소에서 반사광 강도는 완만한 피크를 나타내고 있다.

시료 1-4에서 2개의 피크 값인 결정면 간격 d 를 계산하면 각각 0.25 nm 및 0.15 nm였다.

그러나 이들 모두 시료는 예민한 피크가 나타나지 않았기 때문에 결정구조를 쉽게 동정할 수 없었다. X-ray 회절실험

결과로서, 1-4의 물질은 100Å 이하의 미세한 결정상 혹은 amorphous(Enver, 1980)로 예민한 피크가 나타나지 않았다.

Fig. 5에 나타냈다. 시료 5는 예민한 피크가 나타났지만 이 실험으로부터도 어떤 산화 물질인가는 분명히 해명을 할 수 없었다.

이상을 정리하면

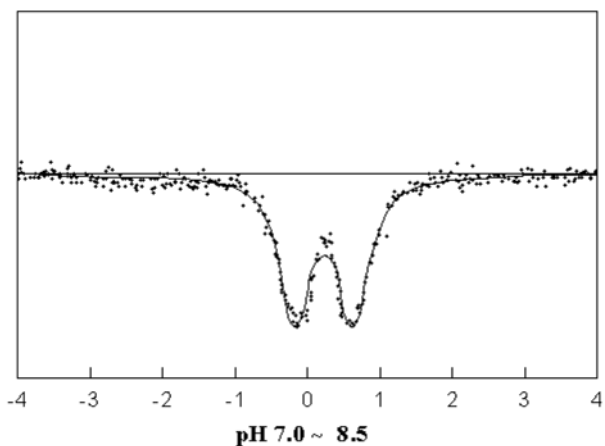


Fig 6. Mössbauer spectra resulted from samples pH 7.0~8.5

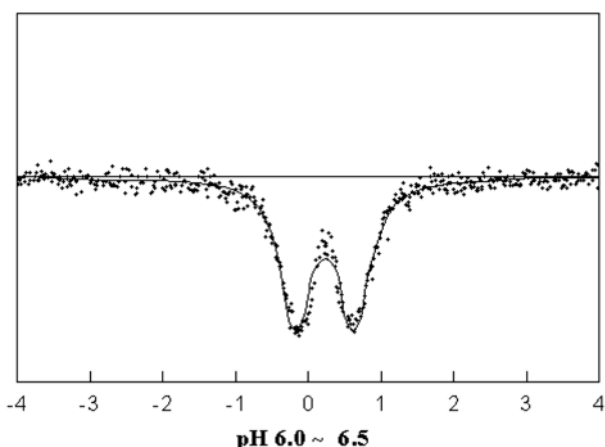


Fig 7. Mössbauer spectra resulted from sample pH 6.0~6.5

(1) 여과로 인하여 생긴 철산화물과 batch(회분)형 실험으로 생성한 철 산화 물질은 다른 구조를 가지고 있다.

(2) 여과지의 유출수 및 여재표면에 석출한 산화철은 amorphous(무정형)형이며, 양쪽 모두 $2\theta=35^\circ$, 60° 부근의 결정면 간격 d 는 각각 0.25 nm 및 0.15 nm이었다.

3.2 Mössbauer spectroscopy 실험결과

각 시료의 Mössbauer spectroscopy spectrum을 Fig. 6 및 7에 나타냈다.

시료 1~5의 어떤 시료도 거의 같이 2개의 피크를 나타내고 있다. 이 결과를 정리하면 다음 Table 2와 같다.

Table 3은 기지의 물질에 관해, 보고 되어 있는 자료 중 1~5의 실측치와 가장 잘 합치하는 물질에 관한 문헌의 값이다.

Table 3의 문헌에 나타난 값과 시료 1~4의 결과를 비교해 보면, 우선 표의 실온에서의 Isomer shift(IS)는 0.35 mm/s로 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다.

또한, 시료 1~4의 4중극분열(Quadrupole splittings) ΔE_Q 는 LC2/N(2본의 X-ray peak에 대응하는 Ferrihydrite)은

Table 2. Mössbauer spectroscopy spectrum parameters for each sample

sample	1	2	3	4	5
IS/Fe	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ΔE_Q	0.85	0.85	0.85	0.85	0.89

Table 3. Mössbauer parameter values obtained by G. Long (1987)

	Microcrys-talline Goethite	Ferrihydrite		FeOOH			
		LC2/N*	LC31/N	α	β	γ	
IS/Fe	0.35	0.35	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37
ΔE_Q	0.90	0.83	0.68	-0.26	0.55	0.95	0.53

*Parameters of one-double fit.

0.85 mm/s로 문헌치의 0.83 mm/s와 거의 일치하고 있다. 문헌치의 LC31/N(6본의 X-ray peak에 대응하는 Ferrihydrite)은 0.68로 서로 다른 값을 나타내고 있다.

시료 5의 Isomer shift(IS)는 0.35 mm/s이며, ΔE_Q 의 값이 타의 시료와 크게 다르며, 그 값은 0.89 mm/s 이다.

이상의 실험 결과를 기지의 물질에 관한 결과인 Table 3과 비교해 보면, 시료 1~4는 Ferrihydrite와 거의 일치하고 있어, 본 실험의 결과로 제일철이 산화하여 제2철이 된 물질은 Ferrihydrite로 동정할 수 있었다.

또한, 시료 5는 Hydrolysis polymers에 관한 문헌 값과 비교해 보면, 산화철은 미결정체 Goethite(Microcrystalline Goethite)로 동정 할 수 있었다.

이들을 간단히 정리해 보면 다음과 같다.

(1) 반응조 A의 여과지의 수증 및 여재표면에 석출한 산화물질은 모두 Ferrihydrite이다.

(2) 반응조 B의 batch(회분) 실험에서 생긴 철 산화 물질은, 철의 촉매작용이나 박테리아에 의해 생성된 것이 아닌 가수분해에 의해 생긴 것으로, 미결정체 Goethite 이다.

3.3 Ferrihydrite 의 특성

Ferrihydrite는 $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ 혹은 $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ 로 기술되는 물질로, 일반적으로 합철 용액의 급속한 산화에 의해 형성된 수산화물의 불안정한 결정이다. Fe^{3+} 는 염용액으로부터 얻어지며 "Brown Amorphous Iron Hydroxide"로 불리는 물질로, Towe와 Bradley(1967)에 의해 처음으로 자연계에서도 형성되는 것이 밝혀졌으며, 이 유사물질은 Chukhrov(1971)에 의해 Ferrihydrite라는 이름으로 IMA(International Mineralogical Association)에 새로운 광물로 인정되었다.

본래 Ferrihydrite의 XRD(X-Ray Diffraction) 유형은 0.254, 0.224, 0.198, 0.173, 0.152, 0.147 nm의 폭넓은 피크를 나타내며(Gary, 1987), 적철광(Hematite)의 유형과 비슷하다. Ferrihydrite는 산화를 현저하게 촉진시키며, 수산화물의 신속한 침강을 촉진시키는 촉매, 즉 Ferrihydrite 자체 구성물의 존재 하에 있어서 Fe^{2+} 를 화합물의 용액으로부터 얻어진다. 자연의 수원에서 Ferrihydrite의 형태가 되는 철산화 물질에 큰 역할을 하는 것은 철박테리아이며, 이는 Gallionella, Ferruginea, Lepotothrix ochracea, Toxothrix trichogenes로, 반응하고 있는 용액에서 철박테리아에 의해 철의 산화는 약산성에서 약알칼리성으로 변한다. 또한 Ferrihydrite는 $20^\circ C$ 에서 생성되며(Johnston, 1983), 천연 발생은 Fe^{2+} 용액의 산화로부터 생긴지만, 공기의 접촉(Carlson and Schwertmann, 1981), 완전히 포기한 물과의 혼합(Childs *et al.*, 1982), 철

박테리아의 작용(Chukhrov *et al.*, 1972, Crerar *et al.*, 1979) 등에 의해 생성할 수 있다고 알려져 있다.

4. 결 론

2종류의 제철 반응조에 있어서 각종의 반응조건 하에 생성한 산화철을 X-ray 회절과

Mössbauer spectroscopy 실험으로 철 산화 물질을 동정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여재 표면에 부착한 철 산화물의 결정은 pH 조건에 관계 없이 Ferrihydrite($Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O$)이다.
2. Batch(회분)실험에서 생긴 철 산화 물질은, 가수분해에 의해 생긴 것으로, Microcrystalline Goethite 이다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 동국대학교 연구년 지원에 의하여 이루어졌기에 지면을 통해 감사를 표한다.

참고문헌

- 조봉연(2004) 생물막 여과지에 의한 제철기구에 관한 연구, **대한토목학회논문집**, 대한토목학회, 제24권 제1B호, pp87-93.
- 高井雄(1976) 接觸酸化除鐵の機構に關する研究(II), **日本水道協會雜誌**, No.504, pp7-15.
- 佐野博敏(2000) **メスバウア-分光學(その化學への應用)**, 講談社サイエンティフィック.

- Carlson, L. and Schwertmann, U. (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 45. pp421-429.
- Childs, C.W. Downs C.J., and Wells N. (1982) Hydrrous iron oxide minerals with short range order deposite in a spring/stream system, *Aust. J. Soil Res.* Vol. 20. pp119-129.
- Chukhrov, F.V., et al. (1971) The Towebradley Phase-A Product of the Supergene Alteration of Ores, *An SSSR Izvestiya, ser. geol.*, No.1.
- Chukhrov, F.V., Zvyagin B.B., Ermilova L.P., and Gorshkov, A.I. (1972) New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid, pp397-404.
- Crerar, D.A., Knox G.W., and Means J.L. (1979) Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chem. Geol.* Vol. 24, pp111-135.
- Enver Murad (1980) Udo Schwertmann, The Mössbauer Spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides, *American Mineralogist*, Vol.65, pp1044-1049,
- Gary, Long, J. (1987) *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Plenum pp507-582.
- Gary, J. Long, John, Stevens, J. (1987) *Industrial Applications of the Mössbauer Effec*, Plenum Pub Corp.
- Johnston, J.H. (1983) A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 47, pp1823-1831.
- Powder diffraction standards (2000) *Inorganic index to the powder diffraction file*.
- Towe, K.M. and Bradley, W.F. (1967) Mineralogical constitution of colloidal "hydrrous ferric oxides", *J. Coll. Interface Sci.* Vol 24, pp384-392.

(접수일:2005.4.13/심사일:2005.11.9/심사완료일:2005.11.9)