

폴리류산철알루미늄의 합성

김 성 룡

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《환경오염을 막기 위하여서는 주민지구와 공업지구를 합리적으로 배치하며 공장, 기업소들에서 유해물질정화시설을 철저히 갖추도록 하여야 합니다.》(《김일성전집》 제83권 291페이지)

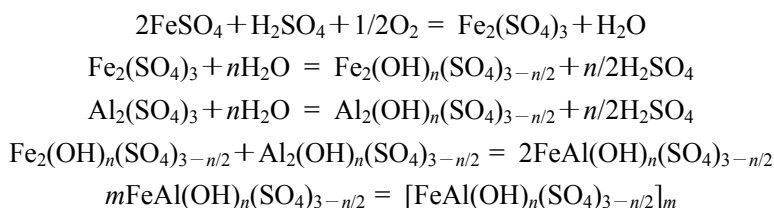
공장, 기업소, 주민지구들에서 흘러나오는 폐수를 정화하기 위하여 효능높은 응결, 응집제들의 개발과 합리적인 정화공정을 확립하기 위한 연구들이 활발히 진행되고있다.[1-3]

우리는 고효능응집제로 주목되고있는 폴리류산철알루미늄(PFAS)의 합성조건과 그 특성에 대한 연구를 진행하였다.

실 험 방 법

기구로는 온도계, 공기주입기, 다목적반응기(《180W-20》), 자외선분광광도계(《UV-2201》), 푸리에변환적외선분광기(《NICOLET 6700》)를, 시약으로는 류산철(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.9%이상), 류산알루미늄 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (99.9%이상), 질산알루미늄 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 류산(공업용), 아질산나트륨(고체)을 리용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



계산량의 류산철(II), 류산알루미늄, 류산, 질산알루미늄과 적당한 량의 아질산나트륨, 증류수를 다목적반응기에 넣고 공기를 주입한다. 주어진 온도와 대기압조건에서 일정한 시간 교반하면서 반응시키면 적갈색의 PFAS용액이 얻어진다.

실험결과 및 해석

1) PFAS의 합성에 미치는 반응조건의 영향

PFAS의 합성에 미치는 류산철(II)과 류산의 질량비의 영향 류산철(II)의 산화반응은 산성 조건에서 진행되며 류산량이 증가할수록 산화반응이 빨라진다. 그러나 과잉량이면 염기도가 낮아지면서 응결에 영향을 미친다.

염기도는 $B = [\text{OH}^-] / \{3([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Al}^{3+}])\}$ 로 표시되며 제품을 합성할 때 산의 비율로 조

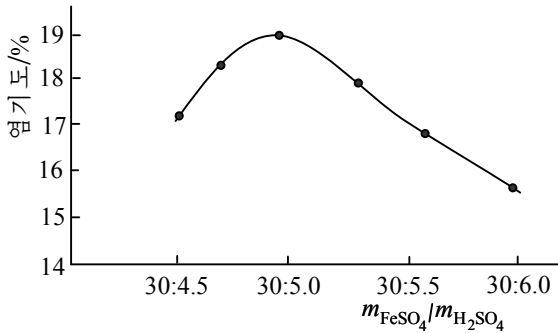
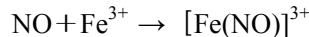
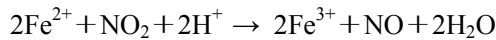
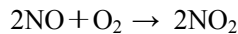
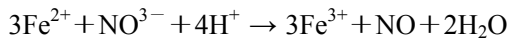


그림 1. 류산철(II)과 류산의 질량비에 따르는 염기도변화

절할수 있는 하나의 조작파라미터이다.

$\text{FeSO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 30 : 5$ (질량비)일 때 PFAS의 성능이 높아지며 거름률이 비교적 좋다.(그림 1) 이 값보다 크거나 작으면 제품의 질과 거름률이 떨어진다.

PFAS의 합성에 미치는 질산알루미늄주입량 및 주입속도의 영향 질산알루미늄은 적하법으로 주입한다. 질산알루미늄은 산화촉매제이며 계에 넣으면 곧 Fe^{2+} 과 반응한다.



질산알루미늄은 류산철(II)의 산화촉매이므로 그 첨가량이 증가하면 반응속도가 빨라지고 Al^{3+} 량이 증가하면서 제품의 염기도가 높아진다. 그러나 주입속도를 빨리하면 부산물 NO가 산화될 때 Fe^{3+} 착화합물이 형성되면서 안정한 이온으로 될수 있다. 실험에서는 질산알루미늄의 함량이 2.8%, 주입시간이 20min일 때 결과가 좋았다.(그림 2, 3)

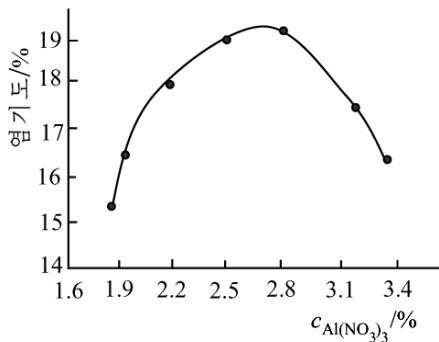


그림 2. 질산알루미늄의 농도에 따르는 염기도변화

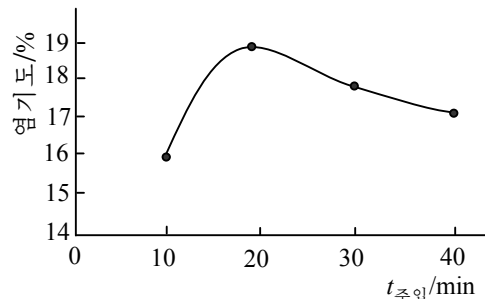


그림 3. 원료주입시간에 따르는 염기도변화

아질산나트륨도 역시 촉매(철산화반응의 촉매)로 작용한다.

PFAS의 합성에 미치는 반응온도의 영향 온도가 낮을 때(55°C미만) 류산철(II)의 용해도는 작고 55°C이상에서는 용해도가 증가한다. 이때 반응속도가 증가한다. 그러나 Fe^{3+} 의 물작용분해속도가 증가하면서 물에 용해되지 않는 누런색의 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 침전물이 생기면 제품의 질과 응결효과에 직접 영향을 준다. 따라서 최적반응온도는 55°C이다.(그림 4)

물작용분해률은 다음의 식에 의하여 계산

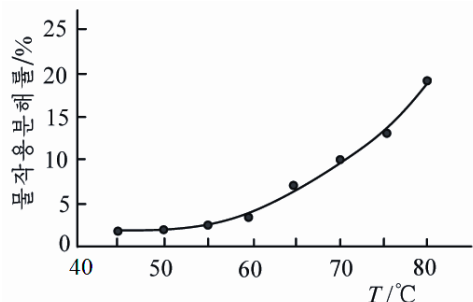


그림 4. 반응온도와 물작용분해률사이 관계

한다.

$$X = \left([Al + Fe] - \frac{[Al + Fe]_{PFAS}}{[Al + Fe]} \right) \times 100$$

여기서 $[Al + Fe]$ 는 반응에 들어간 철과 알루미늄의 량이다.

PFAS의 합성에 미치는 교반조건의 영향 반응 시간에 미치는 교반속도의 영향은 그림 5와 같다. 그림 5에서 보는바와 같이 교반속도 300r/min일 때 반응시간이 제일 짧았다. 이것은 교반속도가 높아짐에 따라 철의 완전산화에 필요한 시간이 단축되며 또한 기액반응에서 교반속도가 빨라지면 비교적 큰 비표면적이 생기면서 기액접촉이 충분해지고 기체상중의 촉매와 산소가 액체표면까지 확산되는 속도가 커져 산화속도가 빨라지기때문이라고 본다.

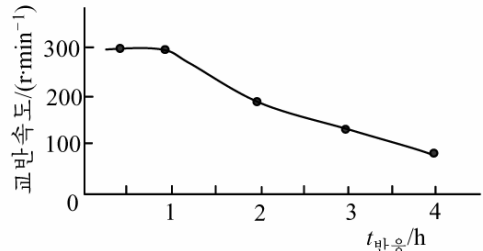


그림 5. 반응시간에 미치는 교반속도의 영향

2) 합성PFAS의 질지표

합성PFAS의 질지표는 표 1과 같다.

표 1. 합성PFAS의 질지표

지표	Fe ₂ O ₃ 함량/%	Al ₂ O ₃ 함량/%	염기도/%	밀도/(g·mL ⁻¹)	pH
합성PFAS	29.61	5.97	19.1	1.483	2.01
PFAS(문헌자료)	16.24	0.96	19.3	—	—

3) 스펙트르해석

푸리에변환적외선분광기(《NICOLET 6700》)를 리용하여 목적하는 물질이 정확히 합성되었는가를 확인하였다.

Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, 합성PFAS의 적외선투과스펙트르측정결과는 그림 6, 표 2와 같다.

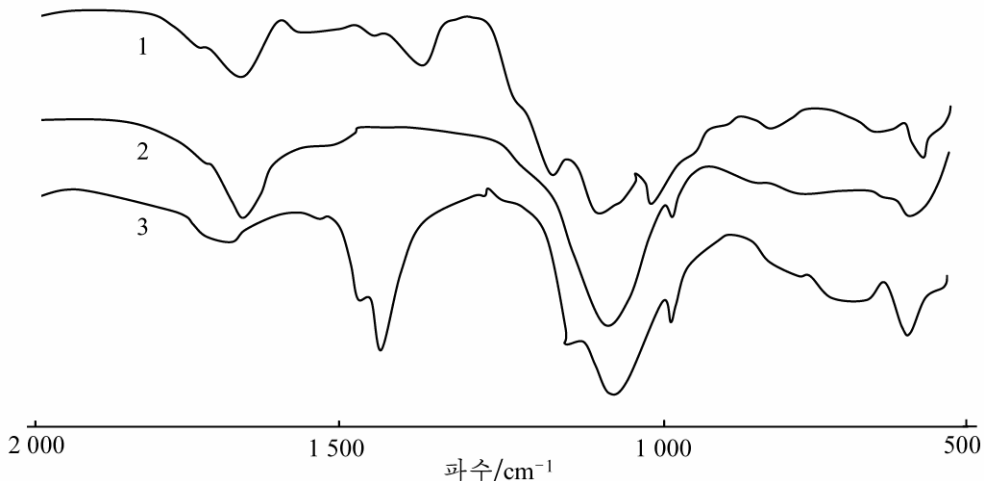


그림 6. 적외선투과스펙트르

1- 합성PFAS, 2- 류산알루미늄, 3- 류산철

표 2. 특성흡수파수(cm^{-1})

시료	$\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_{as}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta(\text{SO}_4^{2-})$
류산철	980	1 071	614
류산알루미늄	984	1 082	612
합성PFAS	1 011	1 095-1 059	594

표 2와 그림 6에서 보는바와 같이 단순염들인 류산철, 류산알루미늄과 합성PFAS에서 류산이온의 비대칭 및 대칭신축진동, 변각진동의 파수들은 서로 차이난다. 변각진동인 경우 PFAS에서 낮은 파수쪽으로 이동하였는데 이것은 PFAS가 형성되면서 류산이온들의 결합세기가 감소한것으로 해석할수 있다.

류산철결정수화물은 $3\,213\text{cm}^{-1}$, 류산알루미늄결정수화물은 $3\,296\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H신축진동과 관련된 흡수를 나타낸다. 그러나 PFAS는 $3\,082\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H신축진동과 관련한 최대흡수봉우리를 나타낸다. O-H신축진동에 대한 최대흡수파수의 이러한 이동은 -OH기가 결정수속에 포함된것이 아니라 PFAS의 구조속에 함유된것이라는것을 보여준다. 한편 $1\,630\sim 1\,610\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수봉우리는 물분자의 변각진동에 대응한다. 그리고 $1\,400\sim 900\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 흡수봉우리는 SO_4^{2-} 의 흡수봉우리이다. 또한 $700\sim 500\text{cm}^{-1}$ 에서의 약한 흡수봉우리는 SO_4^{2-} 의 변각진동에 대응한다.

이러한 적외선스펙트르분석결과로부터 실험에서 제조한 폴리류산철이 Fe-OH결합과 결정수를 배위하고 음이온 SO_4^{2-} 을 결합한 화합물이라는것을 알수 있다. 표 2에서 보는바와 같이 류산철, 류산알루미늄, 폴리류산철알루미늄인 경우에 류산이온의 비대칭신축진동과 대칭신축진동, 변각진동의 파수들이 단순염들에 비하여 차이가 있다. 변각진동인 경우에 594cm^{-1} 로 즉 낮은 파수쪽으로 이동하였는데 이것은 폴리염이 형성되면서 류산이온들의 결합세기가 감소한것으로 해석할수 있다.

이러한 해석을 통하여 우리는 목적하는 물질이 정확히 얻어졌다는것을 확인할수 있었다.

맺 는 말

PFAS합성조건은 $\text{FeSO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 30 : 5$ (질량비), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 의 주입량 2.8%, 반응온도 55°C , 질산알루미늄의 주입시간 20min, 교반속도 300r/min, 반응시간 1h이다.

합성PFAS중 Fe_2O_3 , Al_2O_3 의 함량은 각각 29.61, 5.97%, 염기도는 19.1%, 밀도는 $1.483\text{g}/\text{cm}^3$, pH는 2.01이다.

참 고 문 헌

- [1] 罗道成 等; 无机盐工业, **42**, 3, 51, 2010.
- [2] 黄兴华 等; 净水技术, **34**, 5, 16, 2015.
- [3] 唐瑶 等; 净水技术, **34**, 6, 90, 2015.

Synthesis of Poly Ferric Aluminum Sulfate

Kim Song Ryong

The PFAS synthetic condition is as follows; the mass ratio of ferric sulfate and sulfuric acid is 30 : 5, the feed amount of aluminum nitrate is 2.8%, the reaction temperature is 55°C, the feed time of aluminum nitrate is 20min, the stirring rate is 300r/min and the reactive time is 1h.

The contents of Fe_2O_3 and Al_2O_3 in PFAS are 29.61, 5.97%, respectively, the basicity is 19.1%, the density is 1.483g/cm^3 and pH is 2.01.

Key words: poly ferric aluminum sulfate, coagulant