



# 중금속 폐수처리인 Ferrite Process에 관한연구

김신조·윤제용 / 서울대환경대학원

## I. 서 론

Ferrite는  $Fe_3O_4$ 를 한 성분으로 화합물 또는 이것을 주체로 한 고형체에 붙인 금속조성상의 명칭이다. 이 중에 " $MO \cdot Fe_2O_3$ " (M: Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd, Fe 등)으로 된 조성을 가지는 철의 산화물은 Spinel형 결정구조를 가진 강자성을 띤 물질로 자성재료로 이용되고 있다.<sup>1)2)</sup>

Ferrite 화에 의한 중금속 이온의 제거는 황산철( $FeSO_4$ ) 용액에 NaOH 용액을 가하여 알칼리성에서 생성되는  $Fe(OH)_2$  또는 Green Rust를 공기산화 함으로써  $Fe_3O_4$ 를 만드는 반응을 하는 것으로 이 때 2가의 중금속 이온이 존재하면 Spinel형 Ferrite ( $M_2Fe_{3-2}O_4$ )의 강자성 침전이 얻어지게 되어 실험폐액 또는 폐수에서의 중금속 처리의 기초가 되고 있다.<sup>3)~6)</sup>

M. Kiyama 등은 수용액의 알칼리도와 온도 및 함수으로써  $Fe_3O_4$ 의 안전생성영역을 제시하고 있으나, 당량 이상의 알칼리 첨가 또는 당량 이하의 알칼리 첨가의 Green Rust 생성에 관한 Mechanism 또는 반응속도, 반응단계에서의 화학종과 반응기구는 현재 예측 정도에 불과하다. 그러나 이 반응은 수용액중의  $Fe(II)$  이온 및 다른 중금속 2가이온이 공존할 때 당량의 알칼리를 첨가하고 적당한 조건에서 산화하

면 재용해, 산화, 중합, 축합 및 탈수반응을 거쳐 최종적으로 Spinel 화합물이 형성되어 농후한 중금속 이온의 폐액처리에 유용하다.

서울대학교는 자연과학계의 실험실에서 배출되는 중금속 폐액의 처리공정에 Ferrite 화법에 의한 처리 시설을 2000ℓ 반응탑 용량의 규모로 설치 운전하고 있다. 용해조의 폐액(pH=3)을 반응탑에 이송하여 pH=10으로 조절한 후 즉시 수증기로 65℃까지 가온한 다음 10m<sup>3</sup>/hr의 유속으로 공기를 주입 2시간 반응시켜 Ferrite화 반응을 하고 있다. 여기에서 특히 중요한 운전조건으로 온도와 pH의 조절, R값(=2NaOH/FeSO<sub>4</sub>)의 조정 등이다.

본 연구는 Ferrite화 공정에 의한 중금속 이온의 처리에 관한 것으로 중금속 이온을 첨가하지 않았을 때의 Ferrite화 반응에 미치는 R값, pH, 반응온도, 반응시간의 영향을 살펴보고 이때의 최적조건을 기본으로 하여 각종 유해중금속 이온이 첨가되었을 때의 Ferrite화 공정에 의한 처리능력과 생성 Sludge의 안정성 조사를 하였다. Ferrite화 공정 산화물인  $Fe_3O_4$ ,  $MO \cdot Fe_2O_3$ ,  $\alpha \cdot r-FeOOH$  등의 확인 분석 관찰은 X-Ray 회절분석에 의한 Maximum 특성 Peak와 그 Intensity의 변화, 전자현미경 관찰에 의한 입도와 결정형, 생성산화물의 자기적 성

질을 측정 비교하여 최적조건의 검토를 하였다.

## II. 실험 및 장치

### 1. 시약

화학 시약은 분석용 특급시약을 사용하였다. R값은  $2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ 의 몰 비이다.  $\text{FeSO}_4$ 의 농도를 우선 0.24Mole로 고정한 후 NaOH 양을 변화시켜 R값을 0.5에서 4까지 조제 사용하였다.

### 2. 장치 및 방법

Ferrite 생성반응의 장치를 Fig.1에 나타내었다. 반응조는 항온조에서 주어진 온도에서  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 공기산화에 위한 공기의 주입은 Dwyer flow meter를 사용하여 항상  $3\text{ l}/\text{min}$ 의 속도로 공급함과 동시에 반응액을 교반기로 교반하여  $550\sim 650\text{r}\cdot\text{p}\cdot\text{m}$ 으로 고정시켰다. 반응 용액의 pH 값의 측정은 Yanagimoto MFE Co. pH meter로 측정하였다.

Ferrite 생성의 방법은 4구 분리반응조(1.5 l 용기)에 0.24Mole  $\text{FeSO}_4$ , 500ml를 넣고, 0.48Mole의 NaOH 500ml를 첨가하여, R=1 용액을 조제한 후 (pH=8.5~9.5) 반응 온도를  $65^\circ\text{C}$ 까지 상승시키고, 용액을 교반시키면서 공기를 주입하여 Ferrite를 만들었다.

생성된 Ferrite는 다음과 같은 시험 방법에 의하여 분석 측정하였다.

#### 1) X-Ray 회절에 의한 Ferrite 분석

반응 생성물질의 분석에는 X-Ray 회절 분석 방법을 사용하였다. 사용한 기계는 Rigaku사 3kw, X-Ray 회절 분석 장치를 사용하였으며, 측정조건은 30KV, 15mA, Target는  $\text{CoK}\alpha$ , Filter는 Fe, Scanning speed  $4^\circ/\text{min}$ ., chart speed  $40\text{mm}/\text{min}$ ., 4000cps로 하여 측정하였다. 측정은 반응생성물을 거름종이로 거른 후, 증류수로 5회 이상 세척하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 완전히 제거한 후,  $50^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조하여 325mesh 체를 통과시킨 것을 시료로 한다.

#### 2) 전자현미경에 의한 Ferrite 분석

입자의 형상과 크기를 관찰하는데 JEOL사의 JEM120-C투과 전자현미경을 사용하였으며, 관찰조건은 가속전압 100KV로 하였다.

#### 3) 자기적 성질 측정

자기특성 측정에는 TOEI KOGYO Co. LTD의 DC Magnetic Hysteresis loop tracer model TEM-WV 81C-254를 사용하였다.

#### 4) 용출실험 방법

용출실험은 일본 환경청 고시 제13호의 방법에 의거하여 합수율 약 60%의 Ferrite 입자를  $10\text{g}/100\text{ml}$  비율로 분산시켰고, pH=5.8

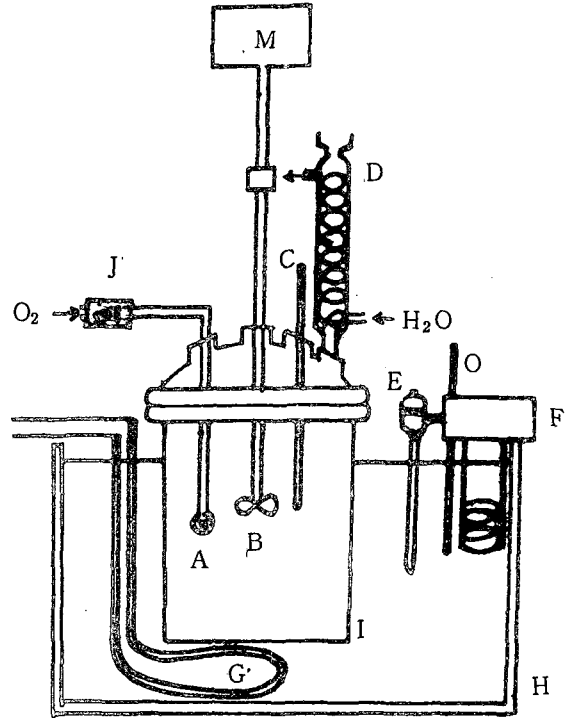


Fig.1. Schematic Batch Flow Diagram of Experimental Apparatus.

- |                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| A. Glass tube      | B. Agitator         |
| C. Thermometer     | D. Reflux Condenser |
| E. Thermocouple    | F. Thermocontroller |
| G. Heating coil    | H. Water Bath       |
| I. Reaction Vessel | J. Flow meter       |

로 조정하고 6hr 교반시킨 후 거름종이를 통과시켜 증류수 농도를 A·A로 분석하였다.

#### 5) 중금속이온의 분석

반응액을 거름종이로 거른 후, A·A Spectrophotometer(Nippon-Jarrell Ash AA-780)

로 정량분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Ferrite 형성의 이론적 고찰

Ferrite는 산화철  $Fe_2O_3$ 와 다른 금속산화물의 화합물로 그 결정구조의 차이로 Spinel형, Garnet형, 또는 육방정계 Ferrite 등이 있으나, 중금속계 폐액처리에 이용되는 것은 Spinel형 Ferrite이다. 이는 광물명인 침정석 (spinel,  $MgAl_2O_4$ )와 결정학적으로 같은 구조를 가지는 화합물로 M이 Fe인 경우가 자철광(magnetite,  $Fe_3O_4$ )으로 오래전부터 잘 알려진 자성을 지닌 철광석이다.<sup>8)</sup> Ferrite는 일반적으로  $MO \cdot Fe_2O_3$ 로 표시되는 복합 산화물의 총칭으로 정의되고 Spinel 구조를 갖는 경우가 많다. M는 대개 2가의 금속이온으로서 Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co, Mg, Mn 등이 포함된다. 이 2가의 금속이온을 포함한 철(II)염 수용액에

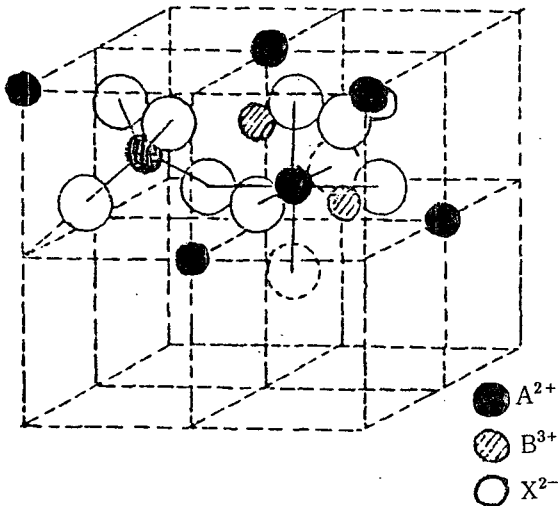


Fig. 2. Spinel Structure.

알칼리를 가하고 가열하여 공기 산화하면 Spinel형 Ferrite( $M_2Fe_{3-2}O_4$ 의 큰 입경  $0.01\mu m$  이상)의 침전이 얻어진다. 이 사실을 이용한 것이 중금속 폐수처리법의 기초가 되었다.<sup>9)-15)</sup>

1) Ferrite화에 의한 중금속 이온의 제거 Ferrite의 일반식을 갖는 Spinel ferrite 구조는 Fig. 2<sup>16)</sup>와 같이 음이온이면심입방 최밀 충전격자(cubic closed packing)을 하고 있으

며, 틈새형 위치(interstitial site)에 A, B 양이온이 채워져 있다. 1개의 lattice cell을 형성하려면  $AB_2X_4$ 의 unit cell이 8개를 가져야 하고, 각각의 unit cell은 A, B 양이온에 의해 두 종류의 틈새형 위치를 가지고 있다. 1개의 lattice cell에 64개의 tetrahedral 위치 중 8개가 채워져 있고 32개의 octahedral 위치 중 16개가 채워져 있다. 2가의 양이온이 tetrahedral 위치에 들어가면 정 spinel 구조가 되고, octahedral 위치에 들어가면 역 spinel 구조가 된다.<sup>17)18)</sup>

산소이온이 면심입방 최밀충진격자라고 가정하고 tetrahedral와 octahedral 위치의 반경을 계산하면 다음과 같다.

$$0.55 \text{ \AA} < r_{tet.} < 0.67 \text{ \AA}$$

$$0.70 \text{ \AA} < r_{oct.} < 0.75 \text{ \AA}$$

중금속이온의 폐수처리에 있어서  $FeSO_4$ 를 주로 하는 수용액으로부터 공기산화시켜  $Fe_3O_4$ 를 침전시키는 Ferrite화 법은 spinel형 결정구조와 같은 여러 중금속이 포함하는 상호간 고용체를 만든다. 이것은 여러가지의 spinel Ferrite를 만드는 금속이온이  $Fe_3O_4$  결정의  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  위치에 격자치환하여 spinel 결정을 만들기 때문이다.<sup>20)</sup>  $MO \cdot Fe_2O_3$ 의 결합은 강하며 재용해가 어려워 중금속 폐수처리에서 중금속 재용출의 위험이 적다. 그러나 이러한 격자치환의 원리로서 Ferrite화 공정에 의한 중금속이온의 처리를 전부 설명할 수 없는 경우가 있다. 예를 들면 단백질의 제거효과, 유기용매의 분무 연소 처리시 배가스 세정할 때에 다량의 탄소가 세정구에 녹아 나오는데 이 때 탄소는 다른 중금속과 동시에 Ferrite화 처리가 되는 현상이 나타난다. 따라서 Ferrite화 처리효과는 단순히 격자치환의 원리만으로 설명할 수 없으며 첫째 격자치환의 원리, 둘째 철산화물과 공침에 의한 물리화학 흡착, 셋째 Ferrite 입자의 행이 되는 현상 등과 같은 복합적 작용에 의해 중금속이온이 처리되는 것으로 생각할 수 있다.<sup>21)</sup>

또한 금속이 철과 spinel 화합물을 만드는 것은 2가 이온만은 아니다. Table. 1.에서는 spinel ferrite를 만드는 금속의 종류를 표시한 것이다. 철과 많은 금속이온이 spinel 구조

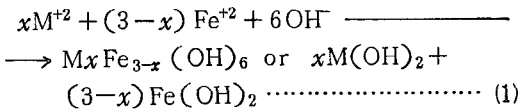
를 형성한다.

**Table.1 The species of metal forming spinel ferrite.**

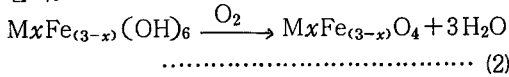
가능한 금속	Mg, Al, Ti, V, Cr <sup>6+</sup> , Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sb, Pb, Ag, Se, Zr, Ba, Sn, Bi, Y, Lanthanide
불가능한 금속	Be, Tl, Os

2) Ferrite 생성의 기초반응과 이론

본 연구에 채용한 습식산화법에 의한 spinel 형 Ferrite의 생성반응은 다음과 같다. 즉, 수용액 중에 2가의 Fe<sup>+2</sup> 이온과 2가의 금속이온 M<sup>+2</sup>를 혼합하여, 당량의 알칼리를 첨가하면 다음과 같은 혼합 수산화물 또는 이들의 고온체가 된다.<sup>22)</sup>

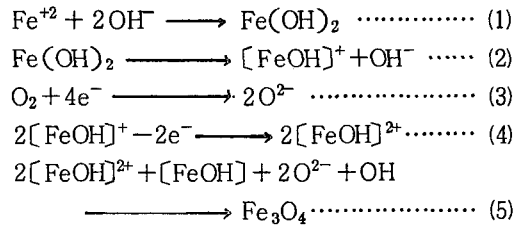


이 수산화물 현탁액을 60℃~70℃에서 가열하여 공기산화하면 재용해하여 최종적으로 다음과 같은 반응에 의하여 spinel ferrite가 생성된다.



이상의 과정을 거쳐 금속이온은 spinel ferrite 구조 중에 들어가서 Ferrite로 침전된다. 이 때 Ferrite 입자는 반응조건에 따라 0.01~1μm의 크기로 된다. 반응 (1)과 (2)의 반응조건을 제어함으로써 여러가지의 조성 및 입도를 가진 Ferrite를 얻을 수 있다.

이와 같은 Ferrite와 생성반응에 대하여 菅野·林氏<sup>23)</sup>등은 이 반응단계에서 생성하는 화학종을 예상하여 다음과 같이 고찰하였다.



이들 반응은 당량 이상의 알칼리가 첨가되었을 때이다. 이 때 현탁액의 산화는 고온에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가, 저온에서는 α-FeOOH, γ-FeOOH가 석출된다.<sup>24)~28)</sup> 그러나 알칼리를 당량 이하 첨가하면 중성 현탁액에서는 산화반응에 의해 암청색의 Green Rust가 생성되고, 반응온도가 높아져도 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 생성이 적으며 α-FeOOH, γ-FeOOH가 생성된다고 보고하고 있다.<sup>29)30)</sup>

본 반응을 실시함에 있어 반응조건인 인자로서 금속의 종류와 농도, 2가의 철화합물의 양, 알칼리 첨가량, 공기산화의 조건, 반응시간, 반응온도 및 pH 등이 중요한 인자이다.

< 다음호에 계속 >

**환경의식 드높일 때  
나라힘도 강해진다**

