



# 중금속 폐수처리인 Ferrite Process에 관한연구 ②

김신조 · 윤제용 / 서울대환경대학원

### 3. 금속이온용액으로부터 Ferrite 생성반응의 조건검토.

Ferrite의 생성은 반응용액내에 유입되는 금속이온의 종류와 농도에 특이적인 저해를 받는다. 본 실험에서는 3-2에서 얻은 Ferrite 생성반응의 기초조건을 근거로 해서 반응온도 65℃ 반응시간 30min Aeration rate 3ℓ/min FeSO<sub>4</sub>의 몰수는 0.24 M의 경우와 0.12M인경우가 반응생성물의 Ferrite 특성 I<sub>max</sub>의 값에 별다른 차이가 없어 0.12 M로 하고

$$R (= \frac{2NaOH}{FeSO_4 + M}, M, \text{유입되는 금속의 몰수})$$

= 1.0로 하였을 경우 반응종료 후의 pH값이 7~8 정도로 떨어져 중금속이온의 처리능력이 떨어지기 때문에 R값을 1.1로 하여 pH값을 9.5~10.5로 유지시켰다. 중금속이온은 CdSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>의 형태로 첨가하였다. 이 때 얻은 반응생성물을 X-ray 회절분석 전자현미경 분석을 통하여 Ferrite 생성여부를 검토하고 용출실험을 행하여 반응생성물 안정성을 살펴보았다. 또한 유기계유입수의 Ferrite 생성에 미치는 영향도 검토하였다.

1) 각종 금속 Ferrite의 X선회절분석과 비교

MOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선회절 최대특성 peak의 변

화를 유입중금속이 없을 때의 최대특성 peak (= I<sub>max</sub> blank)를 기준으로 하여 유입중금속의 종류와 농도를 변화시키면서 살펴보았다. Fig.15 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>의 농도의 변화에 따른 I<sub>max</sub>/I<sub>max</sub>.blank의 값을 농도축을 log축으로 잡아 도시하였다. 반면 Fig.16 Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Mn<sup>7+</sup>의 농도를 변화시키면서 I<sub>max</sub>/I<sub>max</sub>.blank를 도시하였다. Fig.15, Fig.16의 결과에서 알 수 있듯이 Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>의 경우는 농도를 2000~4000 ppm까지 변화시켜도

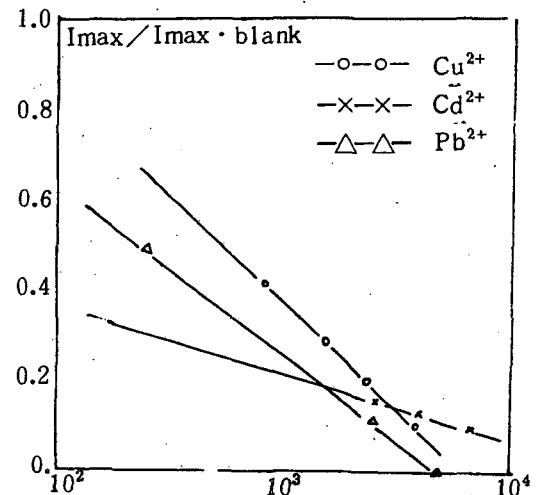


Fig.15. 유입 Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 농도에 따른 생성 Ferrite의 I<sub>max</sub>/I<sub>max</sub>.blank의 변화

약간의 Ferrite 입자의 생성이 이루어지는 것을 알 수 있으며  $I_{max}/I_{max,blank}$ 의 감소가 1 차함수적으로 이루어지는 반면,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$ 의 경우 2000ppm 이상에서는 Ferrite의 최대특성 peak의 모습을 거의 볼 수 없으며  $I_{max}/I_{max,blank}$ 의 감소경향이 급격한 지수함수의 감소를 나타내고 있음을 알 수 있다.

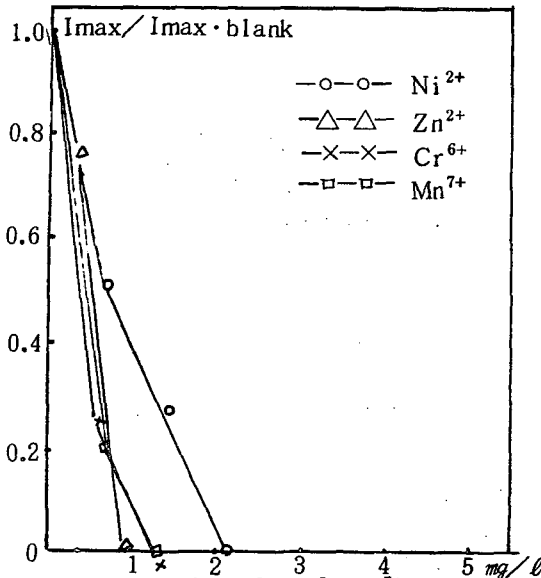
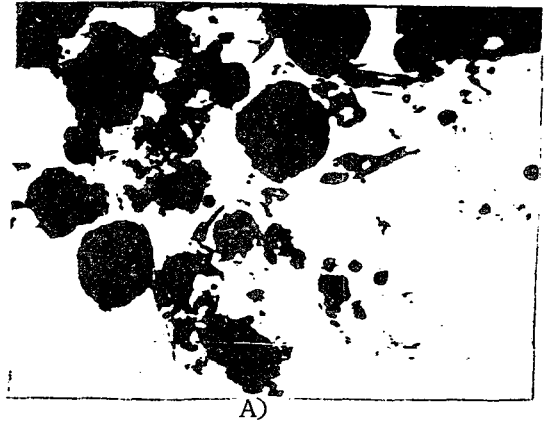


Fig. 16. 유입  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$  농도에 따른 생성 Ferrite의  $I_{max}/I_{max,blank}$ 의 변화

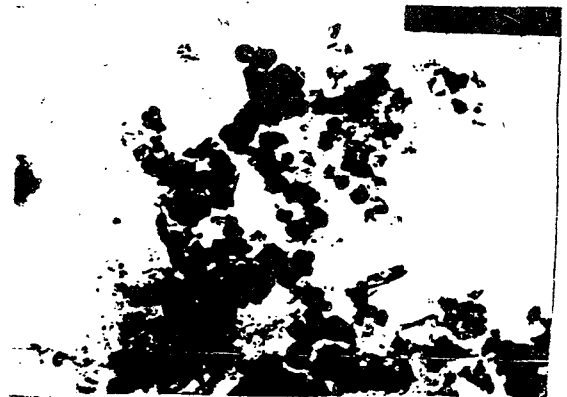
## 2) 각종 금속 Ferrite의 전자현미경 분석

①  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  유입용액의 반응생성 Ferrite의 전자현미경 분석은 반응생성물의 전자현미경 관찰결과이다. 위의 관찰에서 알 수 있듯이  $Cd^{2+}$ 의 유입농도가 증가하면  $Cd^{2+}$  농도가 2700ppm의 경우 입자의 크기가 1000~1200  $\text{\AA}$ 을 보이던 것이 차츰 감소하여 6800ppm에서의 입자크기는 500~600  $\text{\AA}$ 의 분포를 보이고 있다. Fig. 18과 <표-5> 유입  $Cu^{2+}$ 의 농도를 800~3800ppm까지 변화시키면서 얻은 전자현미경 관찰결과이다.  $Cu^{2+}$ 의 경우는  $Cd^{2+}$  농도 증가에 따른 입자크기의 변화와는 달리 유입  $Cu^{2+}$  농도를 변화시켜도 입자크기의 분포는 대체로 200~300  $\text{\AA}$ 의 크기로 매우 작은 경향을 나타낸다. Fig. 19과 <표-6>은 유입  $Pb^{2+}$  농도를 250~5000ppm까지 변화시키면서 얻은 반응생성물

의 전자현미경 관찰결과이다.  $Pb^{2+}$ 의 경우 유입 농도가 250ppm일 때 Ferrite 입자의 크기는 500~600  $\text{\AA}$  정도의 분포를 보이며 침상모양의 입자가 관찰되어 X-선 회절분석에서  $2\theta$ 가 24.5°에서 작은  $\alpha$ -FeOOH 상구조의 특성 peak가 관찰되는 것과 일치한다. 유입  $Pb^{2+}$ 의 농도를 2500ppm으로 증가시키면  $\alpha$ -FeOOH의 침상구조의 성장은 저해당하여 보이지 않으며 Ferrite 입자의 크기도 200~300  $\text{\AA}$  정도로 작아졌다. 유입  $Pb^{2+}$  농도를 5000ppm까지 더욱 증가시키면 Ferrite 결정입자의 성장은 완전히 정지하여 무정형만 관찰되고 있다. 유입금속량에 대한 동일한  $Fe^{2+}$ 의 양( $Fe^{2+}/M^{2+}=5$ )인 조건에서 위의 세가지 금속의 경우를 비교하면  $Cd^{2+}$  경우 입자 크기가 1000~1200  $\text{\AA}$ 로 가장 크며  $Cu^{2+}$ 의 경우는 200~300  $\text{\AA}$   $Pb^{2+}$ 의 경우는 결정성장이 중지되어 무정형의 모습만 관찰되어 위의 세가지 금속의 Ferrite 생성 저해 경향은  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  순으로 됨을 알 수 있다.



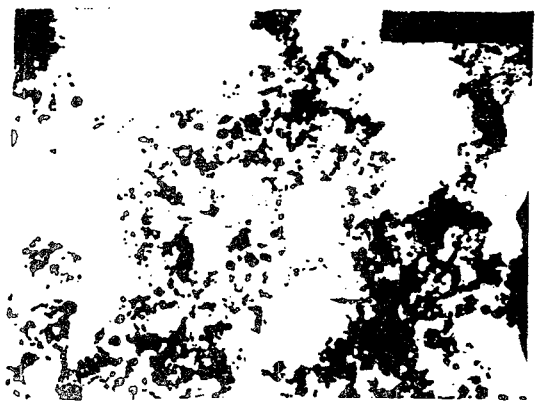
A)



B)



C)



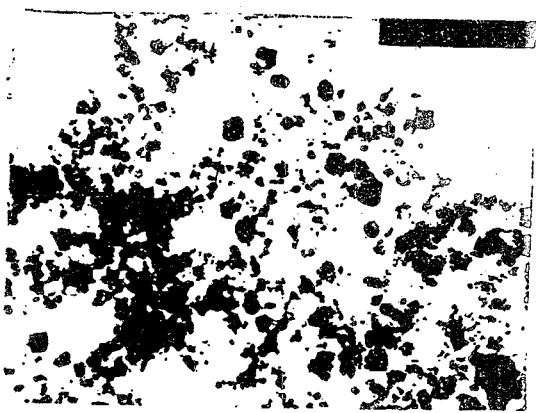
C)

**Fig.17. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by Change of Cadmium Concentrations**

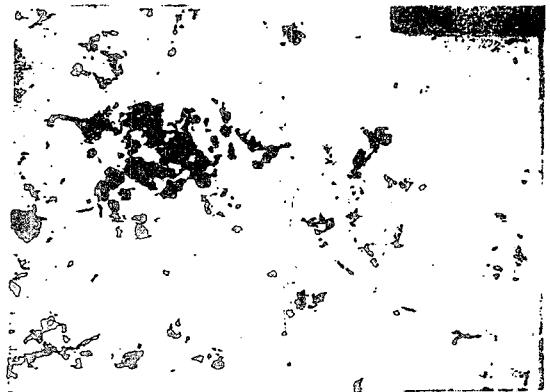
A) 2700 ppm ( $\times 66,000$ )

B) 4000 ppm ( $\times 33,000$ )

C) 6800 ppm ( $\times 66,000$ )



A)



D)

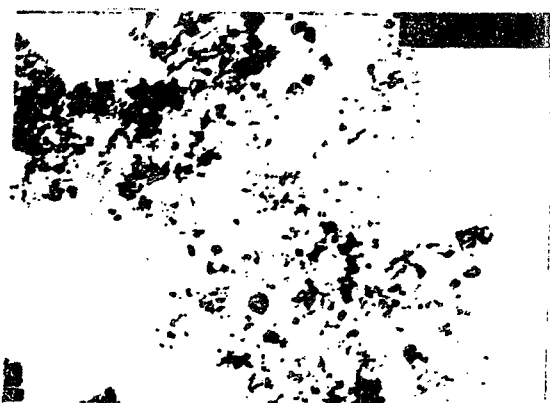
**Fig.18. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Copper concentration**

A) 760 ppm ( $\times 66,000$ )

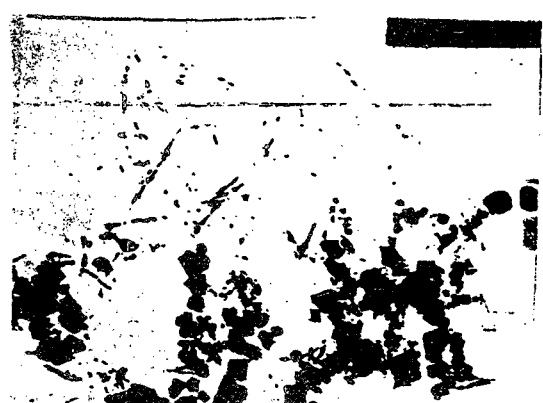
B) 1500 ppm ( $\times 66,000$ )

C) 2300 ppm ( $\times 66,000$ )

D) 3800 ppm ( $\times 66,000$ )



B)



A)

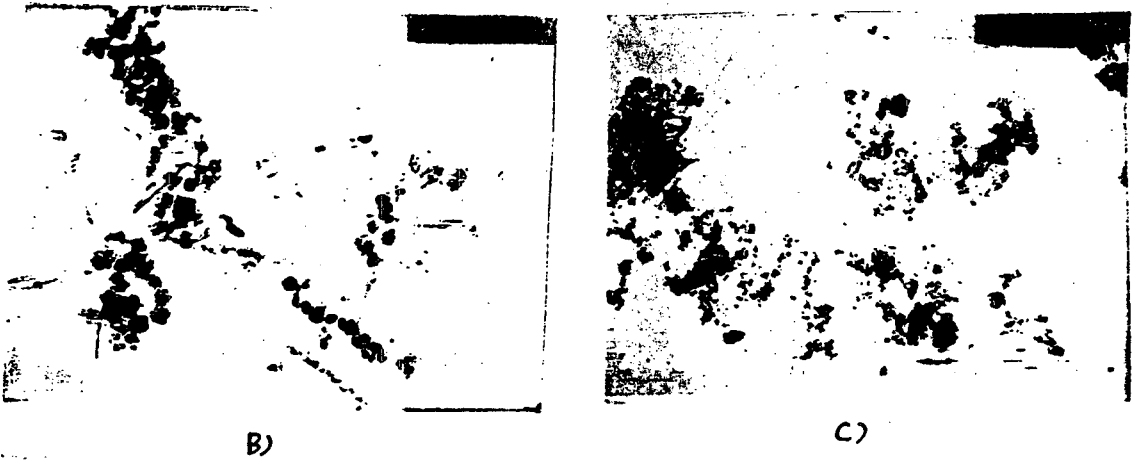


Fig.19. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Lead concentrations A) 250ppm ( $\times 33,000$ ) B) 2500ppm ( $\times 66,000$ ) C) 5000ppm ( $\times 66,000$ )

<표-4>  $\text{Cu}^{2+}$  유입-Ferrite 전자현미경 관찰 결과

	$\text{Cu}^{2+}$ -농도	Ratio( $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ )	현미경배율	대략적인 입자크기	비고
A	800 ppm	10.0	66,000 배	200~500 A°	
B	1500 ppm	5.0	66,000 배	200~300 A°	
C	2300 ppm	3.3	66,000 배	200~300 A°	
D	3800 ppm	2.0	66,000 배	200~300 A°	

<표-5>  $\text{Cd}^{2+}$  유입-Ferrite 전자현미경 관찰 결과

	$\text{Cd}^{2+}$ -농도	Ratio( $\text{Fe}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ )	현미경배율	대략적인 입자크기	비고
A	2700 ppm	5.0	66,000 배	1000~1200 A°	
B	4000 ppm	3.3	20,000 배	900~1000 A°	
C	6800 ppm	2.0	66,000 배	500~600 A°	

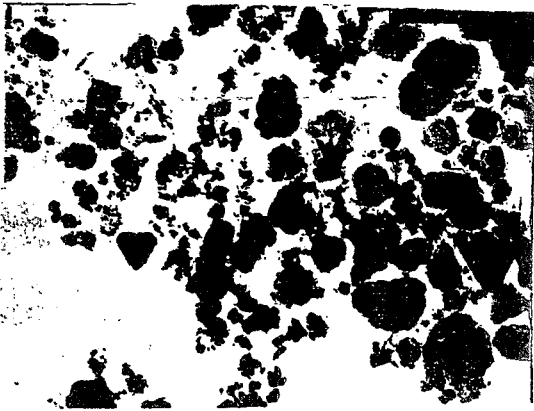
<표-6>  $\text{Pb}^{2+}$  유입-Ferrite 전자현미경 관찰 결과

	$\text{Pb}^{2+}$ -농도	Ratio( $\text{Fe}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ )	현미경배율	대략적인 입자크기	비고
A	250 ppm	100.0	33,000 배	500~600 A°	침상 관찰
B	2500 ppm	10.0	66,000 배	200~300 A°	
C	5000 ppm	5.0	66,000 배	무정형	

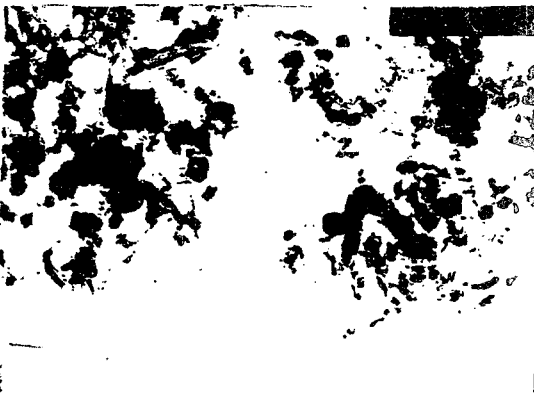
2)  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  용액의 반응생성 Ferrite의 전자현미경분석

Fig.20.과 <표-7>은 유입  $\text{Ni}^{2+}$ 의 농도를 700~2100ppm까지 변화시키면서 얻은 반응생성물의 전자현미경 관찰 결과이다.  $\text{Ni}^{2+}$  유입농도에 따른 Ferrite 입자의 크기는 유입농도에 상관없이 200~1000 A°까지 넓게 분포하고 있음을

알 수 있다. 유입  $\text{Ni}^{2+}$ 의 농도가 2100ppm으로 증가하면 Fig.16 관찰에서 알 수 있듯이 Ferrite 입자의 생성이 급격한 지수함수의 감소를 보이기 때문에 구형의 Ferrite 입자는 간간히 관찰되고 있다. Fig.21, 22, 23 과 표-8은 유입  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ 의 경우는 Fig.21, 22, 23에서 볼 수 있는 것처럼 1000ppm 이상의 농도



A)



B)



C)

**Fig.20. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Nickel Concentrations.**

- A) 700ppm ( $\times 66,000$ )
- B) 1400ppm ( $\times 66,000$ )
- C) 2100ppm ( $\times 66,000$ )



A)



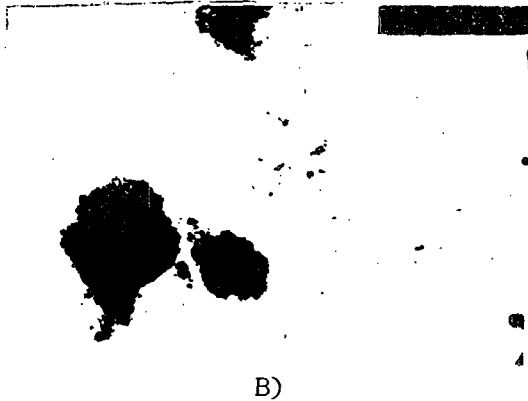
B)

**Fig.21. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Zinc Concentrations.**

- A) 390ppm ( $\times 66,000$ )
- B) 780ppm ( $\times 66,000$ )



A)



B)

Fig.22. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Manganase Concentrations.

- A) 660ppm(×66,000)
- B) 1300ppm(×66,000)



A)

<표-7> Ni<sup>2+</sup> 유입-Ferrite 전자현미경 관찰 결과

	Ni <sup>2+</sup> - 농도	Ratio(Fe <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> )	현 미 경 배 율	대략적인 입자크기	비 고
A	700 ppm	10.0	66,000 배	200~1000 A° 으로 넓게 분포	
B	1400 ppm	5.0	66,000 배		
C	2100 ppm	3.3	66,000 배		

<표-8> 금속M 유입-Ferrite의 전자현미경 관찰 결과

종류		금속이온농도	Ratio(Fe <sup>2+</sup> /M)	현 미 경 배 율	대략적인 입자크기	비 고
Zn <sup>2+</sup>	A	390 ppm	20.0	66,000	800~1000 A°	
	B	780 ppm	10.0	66,000	100~200 A°	
Mn <sup>7+</sup>	A	660 ppm	10.0	66,000	100~200 A°	
	B	1300 ppm	5.0	66,000	—	
Cr <sup>6+</sup>	A	630 ppm	20.0	66,000	400~500 A°	
	B	1300 ppm	10.0	66,000	—	

< 다음호에 계속 >



B)

Fig.23. Transmission Electron Micrographs of Ferrite by change of Chromium Concentrations.

- A) 630 ppm(×66,000)
- B) 1300ppm(×66,000)

에서는 Ferrite 입자의 성장을 볼 수 없는데 Zn<sup>2+</sup> 780ppm의 경우 100~200A°의 매우 미세한 구형 Ferrite 입자가 관찰되는 반면 Mn<sup>7+</sup>, Cr<sup>6+</sup>의 경우는 무정형만이 관찰된다. Zn<sup>2+</sup>의 유입농도가 390ppm일 경우는 유입 Pb<sup>2+</sup> 농도가 250ppm과 마찬가지로 α-FeOOH의 침상이 관찰되며 입방상의 Ferrite가 관찰됨을 알 수 있다.