



중금속 폐수처리인 Ferrite Process에 관한연구^②

김신조·윤제용 / 서울대환경대학원

3) 유기계포함용액으로부터 Ferrite의 형성 실제 Ferrite化 공정상에서 유해중금속을 처리하는 경우 분리수거를 원칙으로 한다 하여도 유기물이 다량 함유되어 있어 유입유기물이 Ferrite 생성에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보는 것은 매우 중요한 문제이다.⁴²⁾

① X선 회절분석 Pattern에 미치는 영향

Fig.24은 유기물의 종류를 C₂H₅OH, SLS (Sodium Lauryl Sulfate), Benzene을 사용하여 유입량을 C₂H₅OH와 Benzene의 경우는 총 반응액의 1/10(=100ml)을 취하고 SLS의 경우는 Fe²⁺/SLS=10(SLS=12mM)을 취하였을 때 반응생성 Ferrite Sludge의 생성에 거의 영향을 주지 않는 반면 수용액과 섞이지 않는 Benzene의 경우는 agitator의 aeration effect를 크게 방해하여 Ferrite 입자형성이 크게 저해받음을 알 수 있다.

② 전자현미경관찰

Fig.25과 표-9는 유입유기물의 종류를 C₂H₅OH, SLS, Benzene으로 변화시키면서 얻은 반응생성물의 전자현미경관찰이다. Fig.25 A)에서 볼 수 있는 것처럼 C₂H₅OH가 유입되었을 경우 순수한 상태의 Ferrite 입자모양인 Fig. 과 구별하기 어려울 정도로 입자의 크기나 모양이 유사한 경향을 나타내고 있다.

SLS와 같은 Surfactant의 유입의 경우 Ferrite 입자의 크기가 200~800Å까지 넓게 분포하고 있다. benzene 유입의 경우 Fig.25 X-Ray 회절결과에서처럼 Ferrite 입자의 형성이 크게 저해받아 무정형모습이 많이 관찰되며 Ferrite 입자의 크기도 200~1000Å까지 매우 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다.

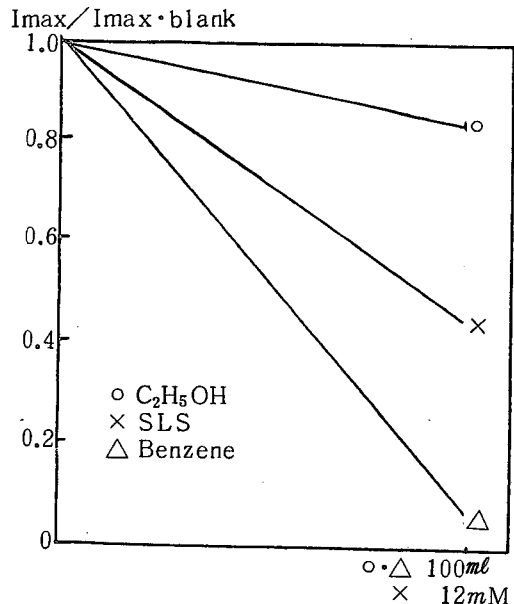


Fig.24. 유입유기물 종류에 따른 생성 Ferrite의 $I_{max}/I_{max \cdot blank}$ 의 변화

〈표-9〉 유기물 유입 - Ferrite 전자현미경 관찰 결과

	유기물 종류	유입량	현미경 배율	대략적인 입자크기	비고
A	C ₂ H ₅ OH	100 ml	66,000 배	900 ~ 1000 A°	
B	SLS	100 ml	66,000 배	200 ~ 800 A°	
C	benzene	100 ml	66,000 배	200 ~ 1000 A°	

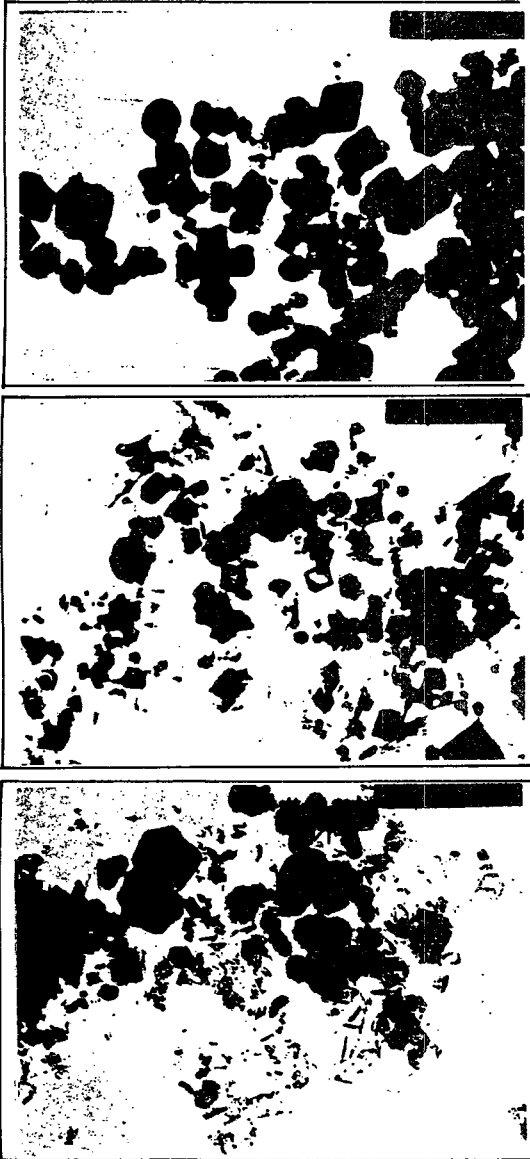


Fig. 25. Transmission Electron Micrographs of Ferrite Obtained from
 a) C₂H₅OH mixed solution
 b) SLS mixed solution
 c) Benzene mixed solution

4) 각종 금속 Ferrite의 안정성 검토
 일반적인 여러가지 중금속 폐수처리방법 중에서 일단 폐수내의 중금속을 제거하여도 처리 후의 Sludge의 양이 너무 많아 투기 매립하기가 곤란하거나 Sludge 속에 포함되어 있는 유해중금속이 재용출되어 2 차공해를 유발하는 경우가 많다.⁴³⁾ 표-10는 여러 금속이온함유 용액으로부터 얻은 반응생성 Sludge의 용출실험을 한 결과이다. Fig. 20, 21 과 Fig. 22, 23에서 볼 수 있는 바와 같이 유입중금속농도가 증가하면 Ferrite의 생성이 크게 저하되어 무정형의 모습이 눈에 띈다. 이 때의 무정형의 안정성이 용출실험에 크게 영향을 미칠 수 있다. 용출실험 결과에서 A Group(=Zn²⁺, Mn⁷⁺, Cr⁶⁺)은 Ferrite 이외의 생성된 생성물의 안정성이 높아서 용출되는 농도가 미미하여 배출허용기준이하인 반면 B Group(=Pb²⁺)은 유입농도가 250 ppm에서는 용출량이 거의 없다가 유입농도가 증가하면 용출농도가 증가함을 알 수 있다. C-Group(=Ni²⁺, Cd²⁺)의 경우 유입농도의 양을 줄여 Ferrite 입자의 생성이 상당히 원만하여도 다른 생성물의 안정성이 크게 떨어져 20 ~ 50ppm까지 재용출되고 있음을 알 수 있다. 철 수산화물과 Cd²⁺를 공침시켜 얻은 Sludge의 용출실험에서는 용출농도가 160 ppm까지 달하고 있어 수산화물의 안정성이 크게 떨어지고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

Ferrite 생성 반응은 FeSO₄에 알칼리를 첨가하여 생성되는 Fe(OH)₂ 현탁용액에 공기를 불어 넣어 주면서 산화시키면, 구상결정의 Ferrite(주로 Fe₃O₄), 침상 또는 수지상 구조의 Goethite(주로 α-FeOOH)가 반응조건에 따라 얻어진다.

<표-10> Ferrite 반응 생성물의 용출 실험결과

	금속이온종류	유 입 농 도	Ratio(Fe ²⁺ /M)	용 출 농 도	I _{max} / I _{max} ·blank	비 고
A	Cu ²⁺	1500 ppm	5.0	<0.1 ppm	0.29	
		2300 ppm	3.3	<0.1 ppm	0.20	
		3800 ppm	2.0	0.7 ppm	0.11	
	Zn ²⁺	400 ppm	20.0	<0.1 ppm	0.77	
		800 ppm	10.0	<0.1 ppm	≅ 0	
	Cr ⁶⁺	630 ppm	20.0	<0.1 ppm	0.20	
		1300 ppm	10.0	<0.1 ppm	≅ 0	
B	Pb ²⁺	250 ppm	100.0	<0.5 ppm	0.49	
		2500 ppm	10.0	5 ppm	0.11	
		4900 ppm	5.0	5 ppm	≅ 0	
C	Ni ²⁺	700 ppm	10.0	29 ppm	0.52	
		1400 ppm	5.0	30 ppm	0.27	
	Cd ²⁺	260 ppm	50.0	22 ppm	-	
		1300 ppm	10.0	52 ppm	-	
	Cd ²⁺	1300 ppm	10.0	160 ppm	≅ 0	

본 연구에서는 Ferrite 생성반응의 기본조건으로 FeSO₄의 농도, 알칼리 농도, 이에 따른 R값의 변화, 반응온도, 반응시간 및 pH 등이 미치는 영향을 X-Ray 회절분석, 전자현미경 관찰, 자기적성질 측정, 용출 실험, A·A분석 등으로 고찰하였다. 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. R값의 변화에 따른 Ferrite 형성은 R=1일 때 $2\theta=41.4^\circ(311)$ 의 위치에서 가장 큰 Intensity의 peak를 나타내었으며, 전자현미경 관찰에서도 500~1000Å 정도의 구형 결정체가 확인되어 가장 최적의 조건으로 고찰되었다. 특히 $R < 1$ 인 경우 또는 $R > 1$ 의 경우는 X-Ray 회절 분석에서 α -FeOOH의 peak와 전자현미경 관찰에서는 침상결정의 α -FeOOH가 형성됨을 확인할 수 있었다.

2. R=1의 최적조건에서 반응온도와 반응시간에 따른 Ferrite 형성을 본다면 반응온도는 65°C이상에서 가장 높은 Ferrite peak의 intensity $2\theta=41.4^\circ$ 위치(311)와 구형상의 결정을 관찰할 수 있으며, 반응시간은 30분 이상으로 반응시켰을 때 좋은 최적조건을 얻을 수 있다.

3. 반응조건이 원활한 Ferrite Suspension Sludge의 자기적성질은 $H_c=90$ Oe, $Br=674$ G·cm/g, $B_s=3695$ G·cm/g의 값을 얻었으며 μ_{in} 이 큰 값을 띄고 있어 자기분리 장치(HGMS)에 의해 Sludge와 용액의 고액분리가 가능하다.

4. 전자현미경 관찰에서 반응온도의 증가에 따른 Ferrite 입자의 크기는 대체적으로 500 Å 정도에서 1000~1500 Å 정도까지 성장되었음을 확인할 수 있으며 이것은 문헌에서의 관찰과 잘 일치하였다.

5. Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺의 농도증가에 따른 Ferrite 생성 저해는 1차함수적인 감소를 보이는 반면 Ni²⁺, Zn²⁺, Mn⁷⁺, Cr⁶⁺의 경우는 급격한 지수함수의 감소 경향을 보인다. 금속이온 첨가에 따른 Ferrite 입자의 전자현미경 관찰은 금속이온을 첨가하지 않았을 경우의 500~1000 Å의 분포보다 결정성장이 저해를 받아 미세해지는 경향이 있다. 더욱 유입농도가 증가하면 Ferrite 입자를 관찰할 수 없으며 무정형이 된다.

6. 유기물이 포함되어 있을 경우의 Ferrite 생성은 Benzene > SLS > S₂H₅OH의 순으로 저해를 받으며 C₂H₅OH의 경우는 유기물을 첨가

하지 않았을 경우와 거의 유사한 모양과 크기의 분포를 나타내고 있다.

7. 각종 유입 중금속의 농도를 변화시켜서 얻은 반응 Ferrite 생성물의 용출실험에서 Zn^{2+} , Mn^{7+} , Cr^{6+} 의 경우 높은 안정성을 보인 반면 Pb^{2+} 의 경우 유입농도가 클 경우에만 용출되며 Cd^{2+} , Ni^{2+} 의 경우는 유입농도를 크게 줄여 Ferrite 생성을 대폭 증가시켜도 Ferrite 이외의 화합물의 안정성이 크게 떨어져 매우 큰 농도로 용출된다.

5. REFERENCES

- 1) 大林重二, "硫酸と工業", 3, 49(1976).
- 2) 김영철, "산화철 자성재료의 기술동향과 전망", 산업연구원, (1985).
- 3) 永山政一, "Environmental New", 秋田大學, 3(3), 51(1983).
- 4) 文部省編著, "大學における 廢棄物處理の手引" 科學新聞社, (1985).
- 5) 永山政一, "化學教育", 2(28), 105(1980).
- 6) 山田點夫, "日本電氣 技報", No 122(1977).
- 7) 서울대 환경안전연구소, "대학에서의 환경안전관리와 실험유해 폐기물의 처리기술에 관한 연구", (1983).
- 8) 高田利夫, "公害と 對策", 13(1), 37-41 (1977).
- 9) T.AKash, I.Sugano, Y.Kenmoku, Y. Shimada, and T.Tsuji, proc. Intern. Cont Ferrite. Univ. Tokyo press, 183 (1971).
- 10) Y.Tamura, "Water Research", 13, 21 (1979).
- 11) T.Katsura, "Laboratories Ind. wat. Japan", 16-29(1977).
- 12) K.Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jap., 52(3), 747-752(1979).
- 13) T.Katsura, Bull. Chem. Soc. Jap., 96-100(1979).
- 14) 日本特公, 58-133886.
- 15) 日本特公, 58-11096.
- 16) A.Broese, V.Groenov, P.F.Bongers and A.L.Bongers and A.L.Stuijts, Mater. Sci. Eng., 3, 317(1968~1969).
- 17) Kirk-Othmer willy Interscience, "Encyclopedia of chem. Tech", 3rd ed., 9, 881-901(1981).
- 18) 田崎明, "電氣化學", 第 30 卷, (1962).
- 19) J.Smit and H.P.J wijn, Ferrites, John wiley & Sons, Inc., New York, 143(1959).
- 21) 清山專己, "廢水中の 重金屬イオン 除去法とその 應用例", PPM, 9, 52(1977).
- 20) 東京大學 環境安全委員會, "環境安全指針", 69(1983)
- 22) 環境保全センター運營委員會, "京都大學 無機廢液 處理裝置(KMS) 利用の手引き, 4~5(1982).
- 23) 菅野·林氏, "PPM", No 2, 61(1976).
- 24) T.Takada, M.Kiyama, Proc. Intern. Conf. Ferrite, 69(1970),
- 25) 特許公報, 昭 51-22307, 日本.
- 26) 公開特許, 昭 56-5182, 日本
- 27) 公開特許, 昭 57-159588, 日本
- 28) 公開特許公報, 昭 57-21983, 日本.
- 29) M.Kiyama, et al, Bull. Chem.Soc. Jap., 45, 3422-3426(1972).
- 30) M.Kiyama, ibid., 1923-1924(1972).
- 31) ASTM 19-629.
- 32) ASTM 17-536.
- 33) ニューセラシツク粉體ヘンドブック, サイエンスフォーラム, 156(1983)
- 34) 玉浦 裕等, "國立大學 廢液處理 施設連絡會", (1984).
- 35) M.Kiyama, ibid., 51(1), 134-138(1978).
- 36) T.Takada, et al, ibid., 8(1970).
- 37) S.Okamoto, "IEEE Transactions on Magnetics", MAG-10, 23(1974).
- 38) J.A.Oberteutter, "IEEE Transactions on Magnetics", MAG-9(3), 303(1973).
- 39) C.D.Latour, "Transactions on Magnetics", MAG-9(3), 314(1973).
- 40) 寺島泰, "水處理 技術", 22(6), (1981).
- 41) 지장열, "전기 자기학", 교문사, 222(1977).
- 42) "フェライト製造技術な 應用した重金屬 除去方法", 日本電氣技報 時集ミース 第 2 號, 113(1975).
- 43) 製鐵化學工業, "燒却爐 排煙洗淨と 洗煙排水中の 重金屬對策", 都市と 廢棄物 5(3), (1975).*