

Mn-ferrite의 중금속 흡착특성-폐 페라이트의 중금속폐수 처리 활용 가능성

이상훈^{1*} · 윤창주² · 이희란²

¹가톨릭대학교 생명공학부 환경공학 전공, ²가톨릭대학교 자연과학부 화학전공

Utilization of Waste Mn-ferrite for Treating Heavy Metals in Wastewater

Sanghoon Lee^{1*}, Changjoo Yoon² and Heeran Lee²

¹Environmental Engineering, The Catholic University of Korea, Buchon 420-743, Korea

²Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Buchon 420-743, Korea

We investigated possible application of waste ferrite in treating Cd and Pb in wastewater. Adsorption of Cd and Pb on Mn-Ferrite are influenced by several controlling factors such as contact time, heavy metal concentrations, pH and temperature. Both Cd and Pb achieved adsorption equilibrium within 5 minutes. Based upon this kinetic data, 24 hours of contact time was allowed for other experiment. The adsorption of Cd and Pb was high at high pH and high ion concentrations. The reaction was also affected by temperature. Adsorption isotherms fits well with the Freundlich isotherm equation. pH is the main controlling factor in Cd, Pb adsorption on the Mn-ferrite. Cd showed S type adsorption curve while Pb showed sorption edges, depending on the Pb concentrations.

Key words : Adsorption, Mn-ferrite, Wastewater treatment, Cd, Pb

본 연구는 폐산화철을 이용한 폐수 중금속 제거 가능성을 알아보고자 시도되었다. 실제 폐수와 폐산화철을 적용하기에 앞서 상업적으로 구입가능한 Mn-ferrite를 이용하여 실내 회분식 시험을 통한 흡착실험을 실시하여 pH, 접촉시간, 중금속 농도 및 온도 등과 같은 다양한 흡착 조절인자들을 이용하여 페라이트에 의한 Cd와 Pb의 흡착 및 제거특성을 알아보았다. 접촉시간을 1에서 360분까지 변화하여 흡착속도를 측정하였으며 일정온도에서 Cd와 Pb의 농도를 변화시켜 흡착등온선을 구하였다. 또한 온도(15~35°C)와 pH(4~10) 변화에 따른 흡착특성 변화를 관찰하였다. Cd와 Pb는 Freundlich 식에 잘 맞았으며 Cd에 비하여 Pb가 더 흡착이 잘 되었다. pH가 높을수록 Cd와 Pb가 더 잘 흡착되었으며 이는 pH 증가에 따라 수소이온 농도가 감소하고 결과적으로 표면의 흡착가용 장소가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 같은 pH에서 원소의 농도가 증가할 때 흡착이 더 잘 일어났다. 온도 역시 Pb와 Cd의 흡착능에 영향을 미쳤으며 Pb의 경우 온도가 증가할수록 흡착정도가 높아지는 반면 Cd의 경우 덜 흡착이 되었다. Cd는 Pb에 비하여 더 온도에 영향을 받으며 이러한 Cd와 Pb의 흡착특성 차이는 Cd에 비하여 Pb가 더 hard한 특성 때문인 것으로 생각된다. 본 연구는 폐산화철을 이용하여 각종 폐수 중금속을 제거하는 공정에 사용될 수 있음을 시사한다.

주제어 : 흡착, 카드뮴, 납, 중금속, 폐수처리, Mn-ferrite

1. 서 론

흡착을 이용한 폐수처리방법은 대표적인 물리적 처리 방법의 하나이며 활성탄등을 이용한 유기, 무기오염물질의 제거공정과 같이 정수 또는 폐수처리 등에 적용하는 단위공정으로 활용되고 있다(주한신 등, 2000). 토양에 함유된 철, 망간산화물 등은 중금속 흡착능력이 뛰

어난 것으로 알려져 있으며 실험실적인 방법을 통해서 흡착제로서의 가능성이 이미 확인된 바 있다(박상원, 1999). 그러나 아직 실험실 단계에 머물러 중금속 함유 폐수처리에 실제 적용된 연구는 아직 활발하지 않은 상태이다. 실제 현장에서는 흡착방법보다는 화학적 방법, 즉, pH 조절을 통한 침전제거 방법이 주로 채택되고 있다. 이러한 화학적인 처리 방법은 많은 양의 시약을

*Corresponding author: slee@catholic.ac.kr

필요로 하며 반응조 설치와 같은 공간적 제약과 함께 운전비용의 과다 및 슬러지 발생이라는 2차 오염문제 등의 단점을 가진다.

본 연구의 목적은 폐기물로 버려지는 철 부산물과 같은 폐산화철을 이용하여 중금속 흡착제거제로 활용할 수 있는 가능성을 알아보기 위하여 시도되었다. 철부산물은 다양한 산업활동에서 발생하며 특히 제철 공정 과정에서 발생하는 슬래그나 슬러지에는 산화철을 포함 총 30~70% 정도의 철이 함유되어 있다(Gandhi *et al.*, 2002; 임영경 등, 2003). 이들 중 환원철, 즉, Fe⁰를 이용하여 Cr, U 또는 TCE, PCE 등을 제거하기 위한 연구가 많이 있었으며(Eary and Rai, 1988; Gandhi *et al.*, 2002; Morrison *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2003) 이 때 Fe⁰는 반응이 진행됨에 따라 수산화철 또는 산화철로 변화하여 흡착특성이 증가하게 된다. 폐기물로 버려지는 폐산화철을 중금속폐수 처리에 활용한다면 폐기물 처리비용을 절감할 수 있으며 저렴한 흡착 공정 대체제로서 경제적인 활용을 기대할 수 있다. 또한 자연형 하천 같은 곳에도 투수성 차수벽 또는 수중보 등과 같은 구조물로 설치가 가능하여 중금속으로 오염 하천의 정화에 활용이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 실제 폐산화철을 직접 적용하기에 앞서 실내에서 상업적으로 가용한 페라이트 분말을 이용하여 흡착특성을 평가하였다. 즉, 상업용 Mn-ferrite 분말을 이용한 회분식 시험을 통하여 매우 적은 양으로도 인체나 생물에 미치는 독성영향이 크며 산업활동을 통한 방류 가능성이 높은 원소인 Cd와 Pb를 대상으로 농도, pH 및 온도 등의 조건인자에 따른 흡착특성을 파악하였으며 중금속 흡착 최적조건을 구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 용액제조

실험에 사용한 모든 시약은 Sigma Aldrich사의 분석용 등급을 사용하였다. 이 때 Mn-ferrite의 평균입도는 61 μ 이었다. Cd와 Pb 인공폐수는 Cd(NO₃)₂·4H₂O와 Pb(NO₃)₂ 표준용액 및 3차 증류수를 이용하여 제조하였으며 pH 조정은 0.1 M-NaOH와 0.1 M-HNO₃를 이용하였다.

2.2. 흡착실험방법

Cd와 Pb의 흡착특성을 알아보기 위한 실내회분식 시험에 앞서 수용액과 Mn-ferrite 간 평형농도에 도달하는 반응속도를 구하였다. 이는 향 후 중금속 농도변화에 따

른 흡착등온선, pH 변화에 따른 흡착능 등을 구하는데 필요한 실험조건을 우선 구하기 위한 흡착평형 속도를 구하기 위한 것으로 이 결과를 바탕으로 흡착등온선과 pH 변화에 따른 흡착능 변화 실험의 조건을 설정하였다.

반응속도 측정: 50 ml 용량의 원심분리용 튜브에 Mn-ferrite 0.5 g과 Cd와 Pb 농도를 각각 1 mg/l로 조정하여 40 ml를 1:80(W/V)의 비율로 혼합하였다. 총 7개의 시료를 준비하여 각각 1, 5, 15, 30, 60, 180 및 360 분간 수평진탕기에서 200 rpm 속도로 교반한 후 용액 내 Cd와 Pb의 농도를 측정하였다.

흡착등온선: 온도가 조정되는 배양기에서 일정온도를 유지하여 Cd와 Pb 농도변화에 따른 용액내 Cd와 Pb의 농도변화를 관찰, 흡착등온선을 구하였다. 앞서 시행한 반응속도측정 결과 1분 이내에 평형에 도달하는 것으로 나타나 평형 반응이 일어나기 충분한 시간인 24시간으로 시간을 조정하였으며 Mn-ferrite와 용액의 비율도 1:80 (W/V)으로 조정하였다.

pH 변화에 따른 흡착특성 변화: 0.1 M-NaOH와 0.1 M-HNO₃를 이용하여 용액내 pH를 4에서 12로 조정하면서 용액에서의 Cd, Pb 농도를 측정하였다. 접촉시간과 비율 역시 흡착등온선을 구하기 위한 실험조건과 동일하였으며 농도에 따른 차이가 있는지 알기 위하여 Cd의 경우 0.7, 1.5 mg/l, Pb의 경우 1, 4, 10 mg/l로 각각 조정하였다.

온도변화에 따른 흡착특성 변화: 온도에 따른 흡착특성 변화를 관찰하기 위해 Cd와 Pb의 용액내 농도를 각각 1 mg/l로 조정한 후 온도를 15°C, 25°C 및 35°C로 변화시키며 24시간 동안 반응시켰다. 이때 시험은 온도범위오차가 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 인 배양기안에 진탕기를 설치, 200 rpm의 속도로 교반하였다.

2.3. 분석

회분식 시험이 끝난 후 원심분리용기에 있는 수용액을 원심분리기로 옮겨 10,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 시린지를 이용하여 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 0.45 μ m filter를 이용하여 여과하였다. Cd와 Pb 농도분석은 Flame Atomic Absorption Spectrophotometer(Shimadzu AA-6601F)를 이용하였으며 표준시료, 회석 등의 방법을 이용하여 QA/QC를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착반응속도

Cd과 Pb의 농도를 1 mg/l로 조정 한 후 반응을 시작 하였다. 이 때 초기 pH는 6.2였으며 자연상태에서 일어나는 흡착속도를 알아보고자 용액의 pH는 조정하지 않았다. Cd과 Pb의반응은 매우 빨라 두 원소 모두 반응이 시작한 후 5분이내에 흡착평형이 일어났으며 그 이후 모두 평형농도에 도달함을 보인다(Fig. 1). 평형상태에서 Cd의 경우 약 40%, Pb는 80% 가량이 페라이트 표면에 흡착하였다. 이러한 빠른 반응은 흡착이 정전기적 인력에 의해 일어남을 시사한다. 반응속도 결과를 바탕으로 페라이트 흡착시험은 평형이 일어날 수 있는 충분한 시간인 24시간을 적용하였다. 흡착시험시 흡착에 의한 제거인지 침전에 의한 제거인지를 구분하는 것이 필요하다. 중금속 흡착속도 실험 결과를 바탕으로 PHREEQC(Parkhurst, 1995)를 이용하여 Cd, Pb의 평형농도를 계산한 결과 두 원소 모두 농도가 포화 지수에 훨씬 미치지 못하는 농도로, 용액에서 제거된 Cd와 Pb는 침전이 아닌 흡착에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 등온흡착(Adsorption Isotherms)

등온흡착 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 고체에

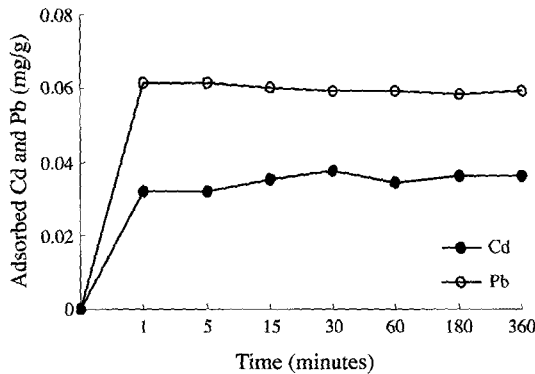


Fig. 1. Kinetics of Cd and Pb adsorption on Mn-ferrite (concentrations 1 mg/l for Cd and Pb, Initial pH, 6.2)

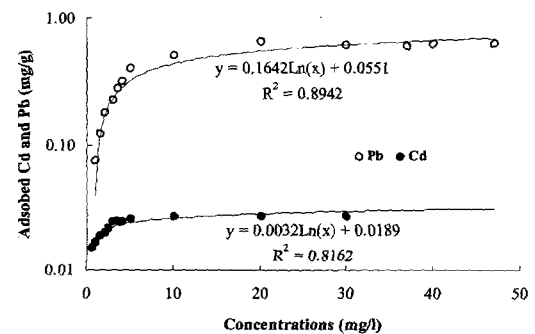


Fig. 2. Adsorption isotherms of Cd and Pb on Mn-ferrite.

의한 용액내 원소의 흡착효율은 농도증가에 따라 점차 증가한다(Anderson and Rubin, 1993). 본 실험에서도 용액의 Cd, Pb 농도가 증가함에 따라 흡착된 양 또한 증가함을 보이다가 일정 농도에서 최대 흡착농도를 보인다. 용액의 초기 pH는 6.5였으며 Pb와 Cd의 농도를 1에서 50 mg/l로 점차 증가시키며 흡착능의 변화를 관찰 하였다. Pb는 Cd에 비하여 더 흡착이 잘 되었다. Pb의 경우 흡착 평형이 20 gm/l 정도에서 일어난 반면 Cd의 경우 5 mg/l 정도에서 흡착평형이 일어남을 보인다.

등온흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich식에 적용했을 때 Freundlich식을 잘 만족함을 보인다.

$$q = K \cdot C^n$$

q: 흡착된 Cd, Pb의 양(mg/g)

K: Freundlich 상수

C: 평형상태 도달 이후 용액에서의 Cd, Pb 농도

n: 비선형도

이 때 온도는 섭씨 25도를 유지하였으며 초기 pH는 6.5였으며 두 원소의 상관계수 R²은 Cd의 경우 0.8162, Pb 0.8942였다.

3.3. pH 따른 흡착특성 변화

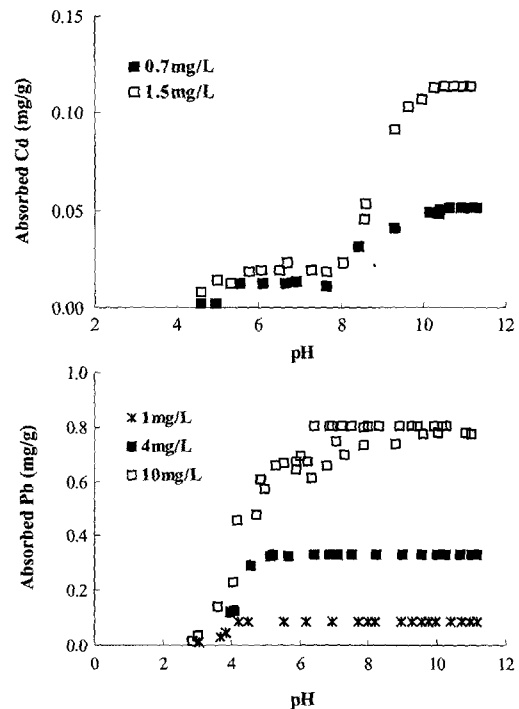


Fig. 3. Adsorption curves of Cd (a) and (Pb) on Mn-ferrite under various pH levels (at 25°C).

다양한 농도의 Cd, Pb 흡착특성에 대한 pH 영향을 살펴보았다(Fig. 3). 두원소 모두 pH가 증가하면서 흡착 농도가 증가하였다. 이는 Cd, Pb 모두 2⁺를 띠는 양이온으로 용액내 pH가 증가할 경우 철 입자 표면의 수소이온 농도가 감소하면서 더 많은 흡착표면을 제공하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이온의 농도가 증가하면서 흡착농도 증가함을 보인다. 페라이트에 의한 중금속 흡착은 빠른 이온교환이나 흡착에 의한 과정과 격자침투, 재결정화 또는 공극 확산 등에 의한 느린 반응의 두 단계로 진행된다(Dzombak and Tsai, 1992). 용액의 농도에 따라 흡착정도가 급격히 달라지는 것은 본 연구에서 관찰되는 Cd와 Pb의 흡착이 주로 outer-sphere의 반응기작에 의해 진행된다는 증거로 볼 수 있다.

Cd의 경우 흡착곡선은 2단계로 나뉘어 진행된다. 즉, pH 5에서 8의 구간에서 일정한 흡착경향을 나타내다가 pH 8 이상에서 급격히 흡착이 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면 Pb의 경우 pH가 증가함에 따라 흡착정도가 증가하면서 일정 pH에 도달하면 평형에 이르는 경향을 나타낸다. 또한 Pb의 농도가 증가함에 따라 평형이 이루어지는 pH 값이 올라가는 경향을 보인다. 즉, 1 mg/l 일때 pH 4정도에서 일어나는 흡착평형은 Pb의 농도를 10 mg/l으로 증가할 경우 평형이 일어나는 pH는 6 이상으로 증가한다. 이러한 현상 역시 표면전하의 밀도와 관련이 있는 것으로 생각된다.

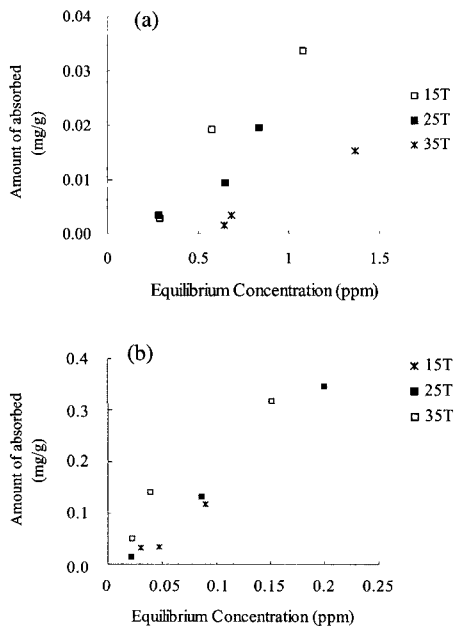


Fig. 4. Adsorption of (a) Cd and (b) Pb on Mn-ferrite under different temperature.

3.4. 온도변화에 따른 흡착중금속과의 관계

온도변화에 따른 Cd와 Pb의 흡착거동을 Fig. 4에 도시하였다. Cd와 Pb 모두 온도에 따른 흡착정도가 달라졌으나 변화경향은 두 원소가 서로 상반된 경향을 나타낸다. Cd의 경우 온도가 높아짐에 따라 흡착이 덜 되었으며 Pb의 경우 약하게나마 온도가 높아지면서 흡착이 더 되는 경향을 나타낸다. Pb에 비하여 Cd이 온도에 더 영향을 받는 것을 알 수 있으며 이는 Pb와 Cd의 Lewis hardness 차이에 의한 영향으로 생각된다. 즉, Pb는 Cd에 비하여 hardness가 높으며 이로 인해 Cd에 비하여 철 입자의 표면뿐 아니라 능이나 모서리 등에 더 흡착을 하여 상대적으로 온도에 의한 영향을 덜 받기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 이온교환 반응의 경우 다른 형태의 분배와는 달리 온도에 다소 비의존적인 것을 볼 수 있다(Angove *et al.*, 1998).

4. 결 론

본 연구결과 페라이트 분말에 의한 Cd, Pb 흡착은 매우 빠른 반응이며 등은 흡착실험 결과 Freundlich식에 잘 맞음을 보인다. 또한 pH가 높아지면서 흡착이 더 잘 일어났으며 같은 pH에서는 농도가 높을 수록 흡착이 더 잘 일어났다. pH는 Cd, Pb 흡착반응에 큰 영향을 미치는 요소였으며 Cd, Pb 흡착은 온도에도 영향을 받는다. 이 때 Cd와 Pb는 서로 상반된 결과를 보이는데 Cd의 경우 상대적으로 낮은 온도에서 더 흡착이 잘 일어나는 반면 Pb의 경우 낮은 온도보다 높은 온도에서 더 흡착이 잘 일어난다.

본 연구결과를 토대로 볼 때 페페라이트는 좋은 중금속 제거 효율을 보이며 특히 일갈리를 띄는 폐수에 적용이 가능할 것으로 보인다. 페라이트뿐 아니라 다양한 종류의 철폐기물에 적용될 수 있으며 특히 제철 산업에서 발생하는 많은 양의 제철부산물을 이용할 수 있다면, 효과적으로 오염물을 제거함과 동시에 적은 비용으로 자연 친화적인 환경오염방지 시스템을 구축할 수 있을 것이다. 단, 제철 부산물 같은 경우 자체에 함유된 중금속이 높아 일반적으로 중금속 농도가 적은 자연수에 적용하기가 어려우나 염색폐수와 같이 중금속 함유량이 높고 일갈리를 띄는 폐수의 경우 타당성이 충분히 고려될 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 비교적 짧은 시간에 일어나는 표면 반응을 중심으로 하였으며 본격적 적용을 위하여 장기간에 일어나는 철 표면의 광물학적 변화와 이에 수반되어 발생하는 2차침전물의 특성과 영향에 대한 연구가 요구된다. 또

한 다양한 Fe-산화물의 입자 크기변화에 따른 흡착능력의 비교라든가 다른 다공성 물질과의 적절한 배합으로 흡착능력을 향상시키는 방법 등, 보다 폭넓은 연구가 지속되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 2001년도 가톨릭대학교 교비연구비 지원에 의해 이루어졌다.

참고문헌

- 박상원 (1999) 철염 응집제 중 유독성 중금속의 선택적 제거. 한국환경과학회지, 8권, p. 393-397.
- 임영경, 장윤석, 배범한, 장운영 (2003) 제강분진을 산화환원촉매로 이용한 다이옥신 처리. 대한환경공학회지, 25권, p. 334-339.
- 주한신, 이수일, 이영석, 안호근 (2000) 활성탄의 산 처리에 의한 표면수식 및 중금속의 흡착특성. Applied Chemistry, 4권, p. 173-176.
- Anderson, M.A. and Rubin, A.J. (1981) Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Angove, M.J., Johson, B.B. and Wells, J.D. (1998) The influence of temperature on the adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 204, p. 93-103.
- Dzombak, D.A. and Tsai, M.J. (1992) Removal of Metals from Landfill Leachate by Adsorption on Activated Carbon and Activated Alumina. Final Report submitted to Chambers Development Company, Pittsburgh, PA, p. 142.
- Eary, L.E., and Rai, D. (1988) chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. Environ. Sci. Technol., v. 22, p. 972-977.
- Ghandhi, S., Oh, B.T., Schnoor, J.L. and Alvarez, P.J.J. (2002) Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixture by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions, v. 36, p. 1973-1982.
- Lee, T., Lim, H., Lee, Y. and Park, J.W. (2003) Use of waste iron metal for removal of Cr(IV) from water. Chemosphere, v. 53, p. 479-485.
- Morrison, S.J. Metzler, D. R. and Dwyer, B. P. (2002) Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. Journal of Contaminant hydrology, v. 56, p. 99-116.
- Parkhust, D.L. (1995) User's guide to PHREEQC-A computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Survey Water Resources Inv. Rept. 95-4227.

2003년 2월 18일 원고접수, 2003년 10월 5일 게재승인.