

폐콘크리트분말을 이용한 불산폐수 처리

Fluoride Wastewater Treatment using Waste Concrete Powder

김은이 · 강원협 · 박주양*

Eun-I Kim · Wan-Hyup Kang · Joo-Yang Park*

한양대학교 토목공학과

(2004년 10월 13일 논문 접수; 2005년 4월 6일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Waste concrete powder was used to remove fluoride ions in highly concentrated fluoride wastewater. 92.6% of fluoride in 100 mg F/L wastewater was removed by 1% dose of the cement paste powder that represents characteristics of waste concrete powder, whereas the removal efficiencies of raw cement and lime were 47.3% and 96.4%, respectively. The cement paste powder was competitive to lime, common fluoride removal agent. Various Ca-bearing hydrates such as portlandite, calcium silicate hydrate, and ettringite in cement paste slurry can remove fluoride by precipitating CaF_2 and absorbing F^- ions. In the experiments using both cement paste and lime, 50~67% of lime can be substituted by cement paste to satisfy fluoride effluent limitation of 15 mg/L. Since cement paste has higher acid neutralization capacity than lime, it can be recycled to neutralize more acid and to remove more fluoride. Therefore waste concrete powder can be more economical and viable alternative for lime in fluoride wastewater treatment.

Key words: fluoride wastewater, waste concrete powder, cement paste, lime

주제어: 불산폐수, 폐콘크리트분말, 시멘트 페이스트, 소석회

1. 서론

불산폐수는 전자산업 반도체 및 LCD 제조 공장의 증착, 현상, 식각 공정을 거쳐 제품을 생산하는 과정에서 주로 발생되고, 각 공정 진행 후 기관 표면에 부착된 입자를 비롯하여 금속불순물, 유기오염물 및 불

필요한 산화표면막 등을 기관에 아무런 영향 없이 깨끗하게 제거하기 위해 불산을 사용하고 있으며, 현재 전자산업이 우리나라의 주력산업으로 불산폐수 발생량은 해마다 증가하여 이를 처리하는데 많은 비용이 요구되고 있다(Zabban and Jewett, 1967; Benefield *et al.*, 1982). 불산은 수계에 배출되면 수생 생태계 및 동·식물이 섭취시 독성이 있는 것으로 알려져 있

*Corresponding author Tel.: +82-2-2290-0411, Fax: +82-2-2293-9977, E-mail: jooyoungpark@hanyang.ac.kr (Park, J.Y.)

며, 인간이 환경기준치 이상의 불소를 만성적으로 섭취하였을 때 반상치, 골 연화, 건(腱)과 인대의 경화 작용 및 신경계 이상을 나타내는 등의 각종 질병을 유발하는 물질로 폐수 내 불소 제거는 반드시 필요하다(Benefield *et al.*, 1982; Reardon and Wang, 2000).

불산폐수를 처리하기 위해 최근 고효율 불소 처리 공법과 저가형 불소처리소재를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직까지 주로 사용되는 방법은 소석회(Ca(OH)₂)에 의한 중화 및 침전처리로 CaF₂로 침전시켜 불소 성분을 제거하는 방법이다(Boruff, 1934; Culp and Stoltenberg, 1958; Benefield, 1982; 用水廢水便覽編輯委員會編, 1995). 그러나 소석회의 용해도가 매우 낮아 과량의 약품을 투입하여야 하고 그에 따른 다량의 슬러지(이론적 발생량의 2~3배)가 발생하여, 고농도 불산폐수 처리시 소석회 투입 비용과 과도한 슬러지 처리비는 막대한 환경비용부담이 되고 있다(Takai, 1996). 또한 불산폐수에는 CaF₂ 침전 형성을 방해하는 여러 착염 유발물질(Si, Al, Fe 등)이 함유되어 기존공정으로는 불소를 배출허용기준 이내로 안정적 처리가 어렵다(이명진 등, 2002).

이에 본 연구에서는 기존의 처리제인 소석회를 대체하기 위하여 다량의 칼슘을 함유하고 있는 건설폐기물인 페콘크리트분말을 불산폐수 처리제로 적용시켜 보았다. 특히 건설폐기물은 도시개발의 가속화와 재개발 사업의 급속한 팽창으로 인해 발생량이 급증하여 2001년도 건설폐기물 발생량은 1996년에 비해 약 400% 증가하여 2010년에는 약 1억 톤을 상회할 것으로 추정된다(환경부, 2003). 발생한 건설폐기물은 재활용업체에서 건식분류 공정을 거쳐 골재로 회수되지만, 골재 회수공정에서 분진으로 발생되는 페콘크리트분말은 마땅한 재활용·재사용처가 없어 페콘크리트분말의 재이용은 건설폐기물 관리상 시급히 해결해야 할 과제이다.

페콘크리트분말은 특성상 소석회와 CSH(calcium silicate hydrate)가 많이 함유되어 있고 높은 산중화 능력과 다공질의 비표면적이 많은 구조로 되어 있어 중

금속 등에 대한 광범위한 흡착능력 및 산중화 능력이 있음이 확인되었다(Talor, 1990; Wang, 1998; Palmer, 2000; Park *et al.*, 2003). 따라서 본 연구에서는 기존의 불산폐수 처리제인 소석회를 페콘크리트분말로 대체하여 적용함으로써 보다 저렴한 비용으로 처리되도록 하고 건설폐기물의 재활용 촉진 및 친환경적 매질이 될 수 있는 방안에 대해 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

페콘크리트분말을 대표하고 균등한 품질관리를 위하여 쌍용시멘트사의(쌍용 포틀란트 시멘트, 2003)(Table 1) 시멘트를 사용하였고, 시멘트 페이스트는 물/시멘트 비가 0.5인 공시체를 만들어 28일 양생시킨 후 Sieve No. 100 이하로 체가름하여 150 μ m 이하의 분말을 사용하였다.

불소 표준 용액은 0.221g의 무수 Aldrich사 99.9+%의 NaF를 삼차증류수에 용해시켜 100 mg/L as F⁻로 조절하였으며, 무기용질제로 Aldrich사 99.9+%의 소석회(Ca(OH)₂), 염화칼슘(CaCl₂)을 사용하였다.

실험수는 충남에 위치한 S회사 반도체 제조 공장 및 경기도 C회사 전관 공장의 처리장에서 배출되는 불산폐수를 일정량 샘플링 하였으며, 실제 페콘크리트분말은 서울 C하천 공사현장에서 발생한 건설폐기물로 150 μ m 이하 분말을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1 실험장치

본 실험에서는 불산폐수 처리공정에서 1차 처리시 고농도 불산폐수를 저농도로 저감시키는 효과와 동시에 pH 상승효과를 갖게 하는 전처리 개념으로, 소석회 대신 시멘트 페이스트와 소석회를 혼합 주입하는 방법에 대하여 검토하였다. 처리 공정에서 소석회와

Table 1. Chemical composition of the ordinary portland cement

Oxide	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI*
Composition(wt %)	63.41	21.96	5.27	3.44	2.13	0.15	1.02	1.86	0.78

*Loss on ignition

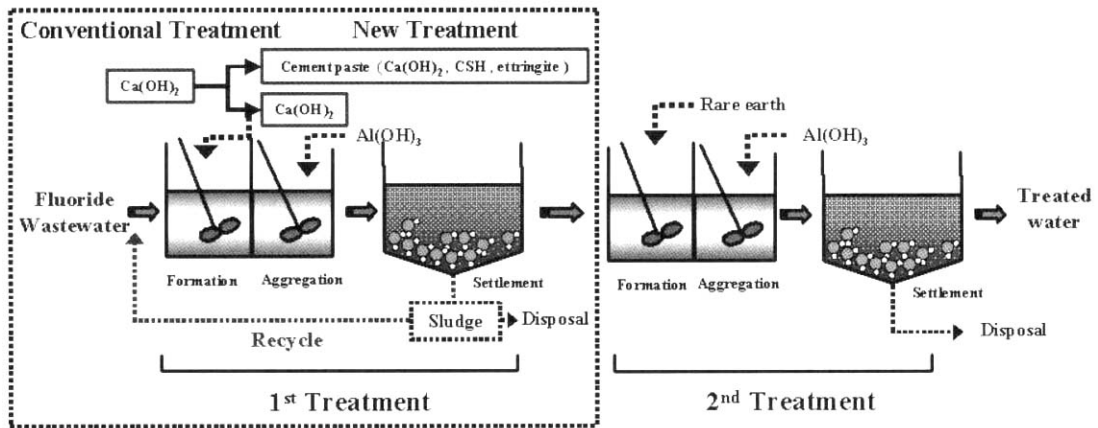


Fig. 1. Schematic diagram of flow process.

시멘트 페이스트를 혼합 주입하여 1차 반응조에서 급속교반으로 응집, 침전반응이 이루어지고 2차 반응조에 수산화알루미늄(Al(OH)_3)을 주입하여 보다 저농도로 처리하여 침전조에서 일부는 폐기되고 나머지는 재순환되는 처리 공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2 실험 및 분석방법

회분식 실험에 사용된 반응조는 1L 삼각플라스크를 사용하였으며 silicon 마개에 pH meter와 sampling port를 연결하여 closed system을 유지하였다. 시료 샘플링 후 고속 원심분리기로 10,000rpm에서 고액분리 후 상등수를 IC 전용 syringe filter($0.45\mu\text{m}$ PVDF)로 여과 분리하여 분석하였다. 불소이온(F^-)과 황산이온(SO_4^{2-})은 Ion Chromatography(9100 system)으로 분석하였으며 detector와 column은 Waters 432 conductivity detector, Waters IC-Pak Anion column($4.6\text{ mm} \times 75\text{ mm}$, Younglin Korea)을 사용하였다. 칼슘이온(Ca^{2+})은 시료를 질산으로 pH 2 이하로 전처리 후 Atomic Absorption Spectrometer(Vario 6, Analytik jena Korea)로 분석하였으며, pH 측정은 Orion사의 685 model을 사용하였다.

ANC(acid neutralization capacity) 실험은 총 20개 vial에 초기 불소농도를 100mg/L 로 하여 2N 황산으로 첨가량을 일정량씩 증가시킨 후 각각 vial에 시멘트 페이스트를 1g씩 주입하였다. 이후 48시간 동안 진탕시켜 $0.45\mu\text{m}$ 유리섬유 여과지에 여과시킨 후 최종 pH와 불소농도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 선별 실험

시멘트 페이스트의 불소 제거 및 산중화 능력을 평가하기 위해 시멘트와 소석회의 주입시와 비교하였다. 초기 불소농도가 100mg/L 인 인공폐수를 만들어 2N 황산(H_2SO_4)을 일정량 주입하여 pH 3으로 조절 한 후 질량/부피로 소석회, 시멘트 페이스트, 시멘트를 각각 1%에 해당하는 양을 주입하여 pH와 불소농도 변화를 관찰하였다. 실험 결과 약 2시간 후 모두 평형에 이르렀으며 소석회, 시멘트 페이스트, 시멘트는 각각 96%, 94%, 47%의 제거능을 보였다(Fig. 2).

시멘트 페이스트는 소석회 만큼에 상응하는 효율을 보였으며, 시멘트 보다 2배 이상 높은 제거율을 나타내었다. 시멘트 페이스트 주입으로 인해 불소가 제거되는 이유는 Table 1에 나타난 것과 같이 시멘트 성분 중 생석회(CaO) 함량이 약 64% 가량이고, 알루미늄(Al^{3+})과 마그네슘(Mg^{2+}) 성분도 10% 내외로 존재하기 때문에 수화초기에 소석회와 ettringite 및 CSH(calcium silicate hydrate)가 생성되면서(Kondo Ueda, 1968; 최상훈, 1992) 응집, 침전반응으로 CaF_2 형성을 촉진시키고 흡착 반응을 유도하였기 때문이라 판단된다. 또한 초기 pH 3이었던 폐수가 응집제 주입 후 한 시간 내 pH 10~11으로 증가되는 높은 산중화 능력을 갖고 있음을 알 수 있었다. 반면 시멘트가 시멘트 페이스트보다 낮은 제거율을 보이는 원인은

시멘트 페이스트보다 높은 pH를 유지하고 시멘트 수화물이 형성되지 않았기 때문으로, 수화물의 생성여부가 불소 제거에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3.2. 시멘트 페이스트의 입도에 따른 영향

Table 2는 시멘트 페이스트 입도(75 μ m 이하, 75~150 μ m, 150~425 μ m, 425~1000 μ m)에 따른 불소 제거율의 변화를 살펴본 결과를 나타낸 것이다. 각 입도는 75 μ m 이하 입자 제거율의 약 94%, 79%, 78%로 입자 크기가 클수록 낮은 효율을 나타내었다. 그 이유는 입자 크기가 작을수록 비표면적이 넓어 흡착 능력이 향상되어 불소의 제거율이 높아진 것으로 판단된다. 즉, 미분말 일수록 불소 제거에 효과적인 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 폐콘크리트분말 적용의 타당성을 입증하는 결과라 할 수 있다. 따라서 가장 제거율이 높은 Sieve No. 200 이하를 입자 크기로 선정하여야 하지만, 실제 재활용 업체에서 골재 분리 공정에서 배출되는 폐콘크리트분말의 입도가

Sieve No. 100 이하로 발생되기 때문에 Sieve No. 200 이하와 제거율 면에서 큰 차이를 보이지 않는 150 μ m 이하를 본 연구의 입자 크기로 선정하였다.

3.3. 소석회 주입량에 따른 영향

기존의 공법에 주로 사용되는 매질인 소석회의 주입량을 고려하여 시멘트 페이스트 주입량을 선정하기 위해 화학평형 모델 MINTEQA2 프로그램을 사용하여 불소, 칼슘 농도 및 pH 등을 예측하였다. Fig. 3은 실험수를 모사하기 위해 초기 불소농도를 100mg/L, pH 3으로 가정하여 응집제 주입량에 따른 불소, 칼슘, 소석회 및 pH 변화의 관계를 나타낸 그래프이다. 소석회를 300mg/L 이상 주입하면 초기 pH 3에서 pH 11~12 정도로 매우 강알칼리성을 띠게 되며, 그 후 일정한 경향을 나타내었다. 또한 소석회의 주입량이 약 500mg/L 이상이 되었을 때 평형농도에 이르며, 1,800mg/L 이상 주입시 칼슘농도는 일정해지면서 소석회의 침전이 생성되기 시작한다. 이같은 현상은 소

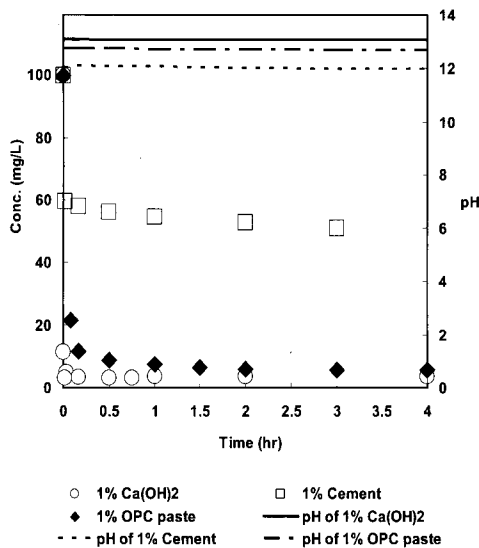


Fig. 2. Kinetics of fluoride removal by Ca(OH)₂, cement and cement paste.

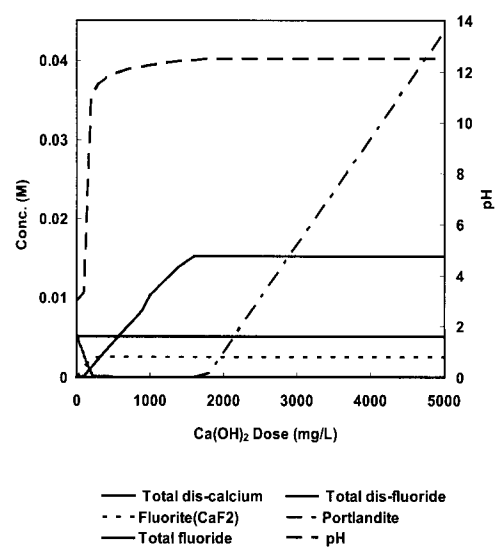


Fig. 3. MINTEQA2 predictions for removal of fluoride by Ca(OH)₂ dose.

Table 2. Various particle size of cement paste

Sieve No.(size)	~200(~75 μ m)	~100(75~150 μ m)	~40(150~425 μ m)	~18(425~1,000 μ m)
Removal Ratio*	1	0.94	0.79	0.78

*Removal ratio is the fraction of removal efficiency of the particle size of each Sieve No. to that of Sieve No. 200

석회가 더 이상 용해되지 않아 칼슘이온이 CaF_2 의 침전 형성 과정에 참여하지 않음을 의미하므로 소석회를 1,800mg/L 이상 주입하는 것은 과량 주입 되는 것으로 후단 공정에 스케일이 형성되는 원인이 된다.

3.4. 예측치과 실험치의 비교

Fig. 4는 모델링 예측치과 실험치를 소석회 주입량에 따른 농도변화로 나타낸 것이다. 실험치는 반응속도를 고려하여 평형 농도(C_{eq})를 반응시작 후 2시간으로 보았다. 소석회의 주입량이 적을 때 다소 차이를 보이긴 하나 전반적인 불소농도와 칼슘 농도 변화 경향이 예측치과 일치하는 결과를 얻었다. 초기의 예측치과 실험치의 차이는 다른 방해 이온들의 존재에 의해 이온강도가 증가하면서 이온 활동도 계수의 차이가 발생되었기 때문이다(Lin and Huang, 1994). 또한 칼슘과 불소 반응하여 생성되는 CaF_2 는 준안정(metastable) 상태이기 때문에 미성숙된 초기 침전물로 존재하여 결정체를 형성하지 못하므로 침전되지 않고 핵 상태로 존재하기 때문에 예측치과 실험치의 차이를 보이는 것으로 판단된다(Parthasarathy *et al.*, 1986). 따라서 모델링을 통한 예측치를 고려하면 500mg/L가 적정 주입량이지만 실제 실험을 통해 얻

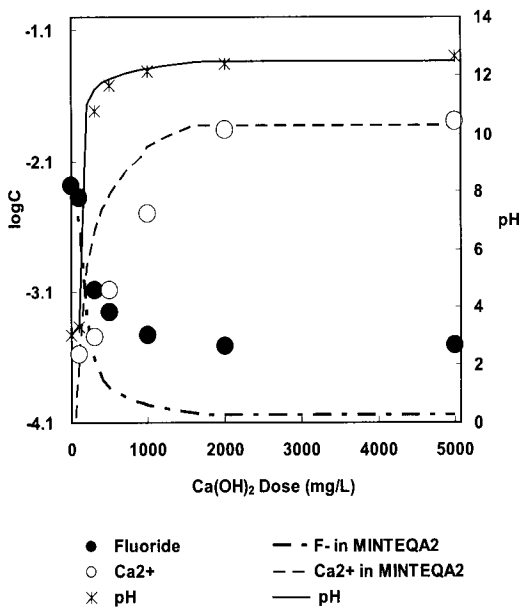


Fig. 4. MINTEQA2 model predictions for fluoride removal by Ca(OH)_2 .

은 값과 차이를 보이므로 한계치인 1,800mg/L를 감안하여 평균치인 1,000mg/L를 주입량으로 선정하였다.

3.5. 시멘트 페이스트의 적용 및 소석회와 염화칼슘의 대체율에 따른 영향

소석회 주입에 따른 불소 및 칼슘 농도의 변화를 관찰한 모델링 예측치과 실험에 의한 측정치를 바탕으로 시멘트 페이스트 주입량을 1,000mg/L로 결정하였다. 초기 pH가 3이고 불소농도가 100mg/L인 인공 폐수에 시멘트 페이스트 1,000mg을 주입한 결과 최종 불소농도가 57mg/L로 약 43%의 불소 제거율을 보였으며, 강산성을 띠었던 폐수가 알칼리성 구간인 pH 11.1로 바뀌며 산을 중화할 수 있는 능력이 있음을 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통해 시멘트 페이스트의 불소 제거능 및 산중화 능력을 알 수 있었으나 배출허용기준인 15mg/L(환경부, 2004)를 35% 가량 초과하며 고농도를 유지하게 되므로 보다 높은 불소 제거 효율을 나타내기 위해서는 시멘트 페이스트가 과량 주입되어야 한다. 하지만 시멘트 페이스트를 과량 주입하게 되면 다량의 슬러지 발생으로 2차 처리 문제를 야기하므로 기존의 주 처리제로 사용되는 소석회 또는 염화칼슘을 혼합 주입하는 방법에 대한 타당성을 검증하는 실험을 수행하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 총 칼슘 주입량을 동일하게 하여

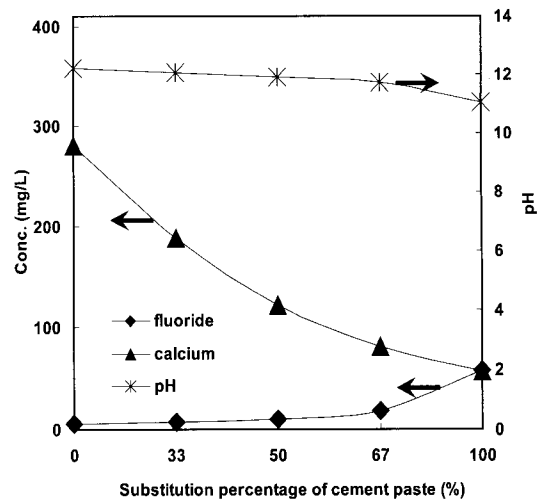


Fig. 5. Effect of substitution of cement paste for Ca(OH)_2 on fluoride removal.

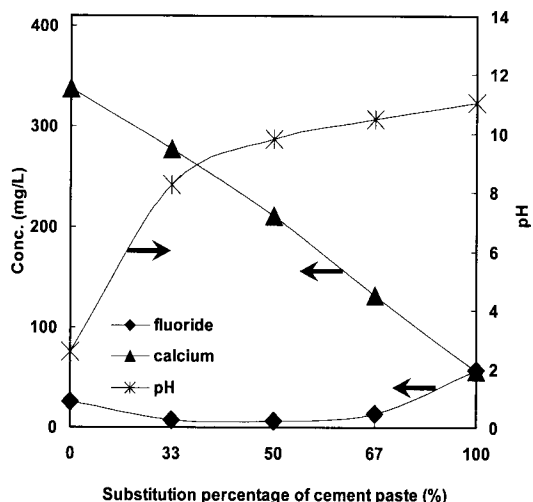


Fig. 6. Effect of substitution of cement paste for CaCl_2 on Fluoride removal.

소석회와 염화칼슘의 대체율 변화를 주었을 때의 불소 제거율을 관찰한 결과이다. Fig. 5는 시멘트 페이스트로의 대체율이 높아질수록 pH가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 같은 양을 주입시 소석회가 지니는 $[\text{OH}^-]$ 가 시멘트 페이스트보다 많기 때문이며 감소되는 pH는 초기 pH 12.2에서 최종 pH 11.1로 큰 차이를 나타내고 있지 않다. 이 결과를 통해 시멘트 페이스트가 소석회에 상응하는 산중화 능력을 지니고 있음을 알 수 있었다. 그리고 시멘트 페이스트와 소석회의 칼슘 함량을 비교해 보면 100% 대체시 초기 칼슘 농도가 약 280mg/L에서 약 56mg/L로 1/5 가량 감소하는 경향을 나타내었다. 이 현상의 원인은 시멘트 페이스트가 함유하고 있는 칼슘은 대부분은 소석회에 의존하고 있으며 총 함량의 약 20~30%이기 때문에 시멘트 페이스트로의 대체율이 증가할수록 칼슘 농도가 낮아지게 되는 것으로 판단된다. 따라서 대체율이 증가함에 따라 칼슘의 변화량이 감소하여 최종 불소농도가 상승하는 것을 관찰 할 수 있었다. 즉 CaF_2 침전 형성에 필요한 칼슘을 제공하지 못하기 때문에 fluoride와 상호 작용을 할 수 없어 불소 제거가 원활하게 이뤄지지 않는 것으로 판단된다.

이 실험의 결과 불소 배출허용기준인 15mg/L 이내로 배출되게 하려면 최적의 주입량은 총 1,000mg/L 주입시 시멘트 페이스트를 소석회의 약 50~67% 대체

하는 것이라 판단된다. 그러나 약 67% 대체시 불소 농도가 17mg/L로 배출허용기준을 만족하지 않지만, 본 연구는 1차 전처리 개념을 도입하고자 하는 목적으로 적용한 것이므로 15mg/L에서 10% 이내 오차 범위는 허용 가능하다고 판단된다. 또한 후단 공정에서 보다 저농도 처리를 하므로 70%까지 대체시 큰 영향을 미치지 않을 것이라 판단된다. 대체율 범위를 50~67%로 다소 넓게 두는 것은 실제 공정시 발생할 수 있는 착염 및 착화합물에 의한 용해도 증가로 인해 저농도 불소처리가 어려운 경우가 생길 수 있기 때문에 여유율을 고려한 것이다.

반면 Fig. 6은 대체율 0%일 때, 즉 염화칼슘을 1,000mg/L 주입하였을 때 물에 용해시 $[\text{H}^+]$ 의 농도 증가로 인하여 초기 pH 3에서 pH 2.6으로 오히려 낮아지는 결과가 나타났다. 이때 칼슘농도는 337mg/L로 소석회 100% 주입하였을 때 칼슘농도인 290mg/L보다 16% 가량 높았지만 불소농도는 25mg/L으로 소석회 주입하였을 때의 제거율보다 약 5배 낮은 결과가 나타났다. 총 칼슘 농도가 같아지도록 염화칼슘과 소석회의 주입량을 선정하여 실험을 수행하였지만, 칼슘 농도 분석시 차이가 발생하게 된 이유는 염화칼슘은 소석회에 비해 용해도가 높아 전량 물에 녹는 반면 소석회는 용해도가 낮아 물에 덜 용해되었기 때문이다. 따라서 물에 용존된 칼슘양이 많으므로 염화칼슘이 소석회보다 높은 제거율이 나타나야 하지만 그렇지 않은 이유는 CaF_2 가 침전을 형성하려면 일정 pH 영역 내에 들어가야 하므로 pH가 낮아 침전을 형성하지 않고 물에 용존된 상태로 존재하기 때문이다. 그러므로 보다 제거율을 높이기 위해서 pH를 상승시켜야 하므로 시멘트 페이스트 주입량을 증가시켜 보았다. 염화칼슘에 시멘트 페이스트를 50~67% 대체 실험한 결과 pH 9.8~10.5로 pH가 상당량 상승하였으며 pH 증가에 따라 불소 제거율도 높아진 것을 알 수 있었다. 칼슘함량은 염화칼슘 100% 주입시 337mg/L에서 시멘트 페이스트로 100% 대체시 56mg/L로 약 1/6 감소한 것을 알 수 있었다. 이 실험 결과 가장 제거가 잘 된 시스템은 염화칼슘과 시멘트 페이스트 비율이 1:1인 50% 대체하였을 때로 판단되며 이때 불소농도는 약 6.5mg/L였으며, 67% 대체시 불소농도는 약 13.8mg/L로 저농도 처리가 가능하였다. 따라서 시멘트 페이스트의 최적 대체율은 소석회

와 마찬가지로 약 50-67% 대체할 때인 것을 알 수 있다.

Table 3은 소석회와 염화칼슘을 시멘트 페이스트로 대체하였을 때 그 증가에 따른 불소농도 제거율 결과를 비교한 것이다. 소석회에 시멘트 페이스트로 대체율이 증가할수록 불소 제거율이 감소하였으며 염화칼슘을 시멘트 페이스트로 대체시 pH 영향에 의해 초기 불소 제거율이 높지 않았으나 약 50-67% 가량 대체시 안정적인 불소 처리가 가능하였다. 이 표를 통해 염화칼슘과 소석회를 시멘트 페이스트와 대체시 불소 제거율이 약 1~5% 정도의 차이를 보이므로 염화칼슘 가격이 소석회의 2.5배인 것을 감안한다면 소석회를 혼합제로 사용하는 것이 적합하다고 판단된다.

Table 3. Fluoride removal efficiency by substitution rate with cement paste

Substitution percentage (%)	Fluoride removal efficiency (%)	
	Ca(OH) ₂	CaCl ₂ *
0	95	76
33	93	93
50	91	92
67	83	88
100	45	45

*CaCl₂ doses are equivalent to the Ca²⁺ input by Ca(OH)₂

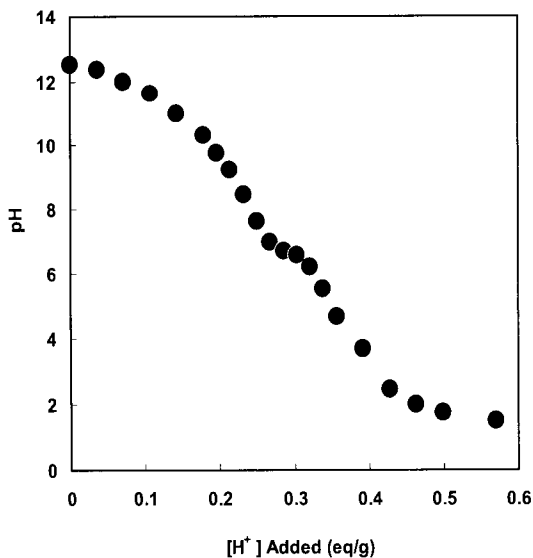


Fig. 7. ANC(Acid Neutralization Capacity) of cement paste with 2 N H₂SO₄.

3.6. 시멘트 페이스트의 산중화 능력

Fig. 7은 시멘트 페이스트 1g이 산 주입량(H⁺) 증가에 따른 중화능의 변화를 나타낸 것이다. 초기 pH는 12.5로 강알칼리성을 유지하지만 산 주입량이 증가할수록 pH가 점차 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 하지만 산을 중화하려는 능력이 pH 8-9에서 점차 감소하고 있음을 알 수 있었고 약 0.58eq/g 이상 주입시 pH 1 이하로 유지하였다. 특히 0.23-0.33eq/g 구간에서는 산 주입량이 지속적에도 증가함에도 불구하고 pH가 중성을 유지하려고 하는 효과적인 산중화 능력을 나타내었고, 이 같은 현상은 산을 중화할 수 있는 CH(Calcium Hydroxide), CSH(Calcium Silicate Hydrate), CAH(Calcium Aluminate Hydrate) 등으로 인해 pH의 감소가 둔화되었기 때문이다. 이 결과를 통해 시멘트 페이스트가 산을 중화하는 능력이 상당히 높음을 알 수 있었다. 반면 0.33eq/g 이후 급격히 pH가 감소하는 경향을 보이는 원인은 CH, CSH, CAH 등이 전부 소모되어 산 완충 능력을 상실했기 때문이다.

Fig. 8은 pH 변화에 따른 불소 제거 농도를 나타낸 것이다. 실험 결과 시멘트 페이스트의 산중화 능력은 pH 4 이하의 강산성 구간 및 pH 12 이상의 강알칼리성 구간에서는 낮은 불소 제거율을 보였고, 중성에서 알칼리성 부근인 pH 7.5-11.5 에서 높은 불소 제거율을 나타내었으며, 이를 통해 불소 제거는 pH에 의

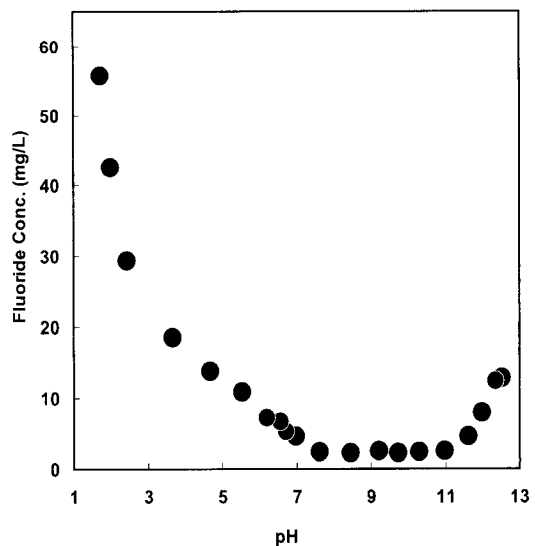


Fig. 8. Variation of fluoride concentrations with ANC test.

존적임을 알 수 있었다. pH 4 이하의 구간에서 낮은 제거율을 보이는 이유는 불소이온(F⁻)이 수소이온(H⁺)과 결합하여 불화수소(HF)로 존재하기 때문이고, pH 12 이상의 구간에서는 다른 음이온(Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻)이 CaF₂ 표면에서 이온 교환에 따른 흡착 반응을 일으켜 CaF₂ 침전을 형성하지 못하였기 때문인 것으로 판단된다(Huang *et al.*, 1995; Huang and Liu, 1999).

3.7. 페콘크리트분말 적용

페콘크리트분말 특성을 대표해 주입한 실험을 바탕으로 실제 폐기물로 배출되는 페콘크리트분말을 본 실험에 적용시켜 보았다. C하천 공사현장에서 발생한 페콘크리트분말을 Sieve No. 100 이하로 체가름하여 같은 조건에서 실험을 수행한 결과, 페콘크리트분말 주입한 실험에서 나타난 만큼의 pH 상승효과가 없었지만 pH 10-11로 높은 산중화 능력이 있음을 알 수 있었다. 또한 페콘크리트분말 주입시 불소 제거율도 시멘트 페이스트보다 약 16% 높게 나타났다. 이 원인은 가장 높은 제거율을 보이는 pH에 도달하였기 때문인 것으로 판단되며, 또한 시간이 오래 경과함에 따라 시멘트 수화물이 보다 많이 생성되어 페콘크리트분말이 다공성의 넓은 비표면적을 갖게 되기 때문이다.

3.8. 실패수 적용

3.8.1 저농도 혼합 불산폐수(전관공장)

회분식 실험과 같은 조건에서 전관공장에서 배출되는 불산폐수를 사용하였다. 전관공장의 실패수는 주로 형광체 도포처리, 판넬 세척 공정에서 배출된 것으로 각 공정에서 발생된 폐수를 혼합하였으며, 이 폐수 초기 pH 1.2, 불소이온(F⁻) 100-300mg/L, 인산

염이온(PO₄³⁻) 2,000mg/L, 질산염이온(NO₃⁻) 60mg/L, COD 50-500mg/L, SS 150mg/L이다.

실험 결과 소석회를 시멘트 페이스트로 50% 대체하였을 때 불소 제거율이 회분식 실험 결과인 91%에 못 미치는 74%, 70% 대체시 68% 제거되었으며 회분식 실험 결과보다 각각 약 17%, 16%로 낮은 제거율을 보였다(Table 4). 낮은 제거율을 보이는 가장 큰 원인은 초기 pH 1.2에서 최종 pH 5.7로 낮은 pH 상승과 폐수 내 인산염이 2,000mg/L 이상 함유되어 있어 칼슘이 다른 이온들에 의한 착염 및 착이온 상태가 되어 회분식 실험 결과만큼의 효율을 보이지 못한 것으로 판단된다. 하지만 혼합폐수에 적용시 약 74%와 66%의 제거율을 보이며 기타 질산염과 인산염 및 다른 오염물질도 흡착 및 침전반응으로 불소이온과 동시에 제거됨으로써 긍정적인 결과라 할 수 있다. 실제 배출되는 페콘크리트분말과 고농도의 순수 불산폐수를 회분식 실험 결과에 적용시 보다 나은 제거율을 보일 것으로 판단되어 다음 실험에서 수행하였다.

3.8.2 고농도 순수 불산폐수(반도체 공장)

반도체 공장에서 발생하는 실패수는 불화수소(HF), 붕불화수소(BHF)를 사용하는 Oxidation 공정과 HF를 사용하는 CVD(Chemical Vapor Deposition), Metal, CMP(Chemical Mechanical Planerization) 공정에서 발생된다. Oxidation 공정은 표면보호를 위한 목적으로 silicon wafer의 표면을 꺾힘, 먼지 등으로부터 보호하는 작업이고 CVD는 film을 형성하도록 하는 과정이며 Metal은 금속막을 입히는 공정이다. 이 폐수는 위의 각 공정에서 배출된 것을 혼합하였으며 개별 공정에서 발생하는 수질은 확인이 어렵다. Table 5는 불산폐수의 특성을 나타낸 것으로 초기 pH 3.3, 불소이온(F⁻) 1,150mg/L, 브롬이온(Br⁻) 93mg/L으로 다른 이온에 의한 방해가 적

Table 4. Performance of cement paste for real fluoride wastewater*

	Fluoride (F ⁻)		Nitrate (NO ₃ ⁻)	Phosphate (PO ₄ ³⁻)	pH
	50% substitution	70% substitution			
Raw wastewater (mg/L)	118	118	64	2,110	1.2
Treated wastewater (mg/L)	31	38	31	1,150	5.7
Removal rate (%)	74	68	52	46	

*Electroplating plant

Table 5. Performance of cement paste for real fluoride wastewater*

	Fluoride (F ⁻)		Bromide (Br ⁻)	pH
	50% substitution	70% substitution		
Raw wastewater (mg/L)	1,150	1,150	93	3.3
Treated wastewater (mg/L)	10	14	63	11.2
Removal rate (%)	99	98	31	

*Semiconductor manufacturing plant

은 고농도 순수폐수이다.

회분식 실험 결과에 따라 소석회에 시멘트 페이스트를 50% 대체하였을 때 초기 pH 3.3에서 pH 11.2로 증가되는 높은 산중화 능력을 보였으며, 불소 제거율은 약 99% 나타내며 상당히 높은 효율을 보였다. 또한 시멘트 페이스트로 70% 대체시 98% 제거 효율을 보였으며 회분식 실험 결과 보다 약 8~16% 높은 제거율을 나타내었다. 이처럼 높은 제거 효율을 보이는 주된 원인은 pH 상승에 따른 불소 제거율 증가와 과량의 소석회, ettringite 및 CSH에 의한 공동이온효과와 공침에 의한 것이며, CaF₂의 침전물에 흡착되는 영향도 함께 작용했기 때문이라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 페콘크리트분말을 이용한 불산폐수 처리제로의 적용 가능성을 알아보기 위한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 선별실험 결과 시멘트 페이스트와 소석회를 각각 같은 양을 주입하였을 때, 시멘트 페이스트의 불소 제거율은 약 94%, 소석회는 약 96%로 시멘트 페이스트가 소석회에 상응하는 효과를 나타내었으며, 초기 pH 3에서 pH 11 이상으로 증가하는 높은 산중화 능력을 보임으로써 페콘크리트분말의 불산폐수 처리제로의 적용이 가능하였다.

2) 입도 결정 실험을 통해 75 μ m 이하와 150 μ m 이하의 입자크기에 따른 불소 제거율의 차이가 거의 나지 않았기 때문에 실제 페콘크리트분말 공정시 배출되는 입도크기와 같은 조건을 유지하기 위하여 150 μ m 이하의 분말을 사용하였다. 이 결과를 통해 입자크기가 작을수록 높은 불소 제거율을 보이므로 건설폐기물중 다른 잔골재, 굵은 골재를 사용하는 것보다 페콘크리트분말을 불산폐수 처리제로의 적용하는

방법은 상당히 효율적이었다.

3) 시멘트페이스트는 소석회와 상응하는 양을 주입하여 실험한 결과 배출허용기준 내 안정적 처리가 어려우며 2차 처리 문제를 야기하므로 소석회와 약 50~70% 대체하여 주입하는 것이 가장 높은 효율을 보이는 시스템이라 판단된다. 또한 염화칼슘을 혼합 응집제로 사용하는 것은 소석회에 비해 2.5~3.5배 고가이고 산중화 능력이 약하기 때문에 소석회를 혼합제로 선택하는 것이 보다 효율적이고 경제적이다.

4) ANC 실험 결과 시멘트 페이스트는 CH, CSH, CAH 등의 수화물에 의한 높은 산중화 능력이 유지됨을 알 수 있었고, 특히 7.5~11.5 구간에서 가장 높은 불소 제거율을 나타내었다. 이를 통해 불소농도는 pH에 상당히 의존적임을 알 수 있었다.

5) 회분식 실험한 결과와 같은 조건에서 실제 배출되는 페콘크리트분말을 적용 실험을 수행했을 때, 페콘크리트분말이 시멘트 페이스트보다 16% 높은 효율을 보였으며, 저농도의 혼합 실험수에 적용시 회분식 실험 결과보다 15% 가량 높은 제거율을 보였고, 고농도 순수 불산폐수 적용시에도 약 15% 증가된 제거 효율을 나타내었다.

사사

본 연구는 중소기업청(서울지방, 과제번호: S0305110-A01700048-19013011) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

이명진, 박세진, 김창균, 윤태일 (2002) Calcium Chloride와 Alum을 이용한 불소 제거, 대한환경공학회지, 24(12), pp. 2151-2161.

- 쌍용시멘트 (2003) 시멘트 시험 성적.
- 최상훈 (1992) 시멘트 화학, No. 126, pp. 22.
- 환경부 (2003) 보도자료, 건설폐기물 재생골재로 거듭난다.
- 환경부 (2004) 수질환경보전법.
- 用水廢水便覽編輯委員會編 (1995) 用水廢水便覽(上), 寒微圖書出版, pp. 577-578.
- Benefield, L. D., Judkins, J. H. and Weand, B. L. (1982) Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, *Prentice-Hall International*, London, pp. 405-406.
- Boruff, C. S. (1934) Removal of fluorides from drinking waters, *Ind. Eng. Chem.*, **26**(1), p. 69.
- Culp, R. L., and Stoltenberg, H. A. (1958) Fluoride reduction at Lacrosse, Kansas, *JAWWA*, **50**(3), pp. 423-431.
- Lin, C. S. and Huang, S. D. (1994) Removal of Cu (II) from aqueous solution with high ionic strength by adsorbing colloid flotation, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 474-478.
- Huang, C. J. and Liu, J. C. (1999) Precipitate flotation of fluoride containing wastewater from a semiconductor manufacture, *Water Res.*, **33**(16), pp. 3403-3412.
- Huang, S. D., Ho, H., Li, Y. M. and Lin, C. S. (1995) Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solution at large ionic strength, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 1802-1807.
- Park, J. Y., Kang, W. H. and Hwang, I. (2003) Hexavalent chromium uptake and release in cement pastes, *Manuscript submitted to Environmental Engineering Science*.
- Talor, H. F. W. (1990) *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford, pp. 243.
- Takai, H. (1996) Environmental management in semiconductor manufacturing, in *Proc. 5th Int. Symp. Semiconductor Manufacturing*, pp. 139-142.
- Palmer, C. D. (2000) Precipitates in a Cr(VI) - contaminated concrete. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 4185-4192.
- Parthasarathy, N., Buffle, J. and Haerde, W. (1986) Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of wastewaters, *Water Res.*, **20**(4), pp. 443-448.
- Kondo, R. and Ueda, S. (1968) *Proc. 5th Int. Sump. Chemistry Cement*, **2**, pp. 203.
- Reardon, E. I. and Wang, Y. X. (2000) A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 3247-3253.
- Wang, S. Y. (1998) Effectiveness and limitation of bioremediation and immobilization in treating chromium and naphthalene waste, A Ph. D. Dissertation.
- Zabban, X. and Jewett, H. W. (1967) The treatment of fluoride wastes, *Proc., Twenty-Third Purdue Industrial Waste Conference*, pp. 706-715.