

효율적 제철폐수의 처리를 위한 희토류 화합물과 칼슘화합물의 운전인자 연구

이창용[†] · 이상민 · 김완주* · 최고열*

공주대학교 환경공학과, *서울산업대학교 화학공학과
(2006년 6월 14일 접수, 2006년 8월 18일 채택)

Operation Parameters for the Effective Treatment of Steel Wastewater by Rare Earth Oxide and Calcium Hydroxide

Chang-Yong Lee[†], Sang-Min Lee, Wan-Joo Kim*, and Ko-Yeol Choi*

Department of Environmental Engineering, Kongju National University

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology

(Received June 14, 2006; accepted August 18, 2006)

희토류 화합물인 La_2O_3 및 CeO_2 시약과 이들을 함유하는 희토류 광석을 이용하여 제철 폐수 중의 불소 및 유해 중금속 제거에 대하여 연구하였다. 용액 중 불소에 대한 희토류 원소의 제거 반응기구는 La^{3+} 및 Ce^{4+} 등의 양이온이 불소 이온과 불용성 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 기존의 불소 제거에 사용되고 있는 소석회와 비교한 결과 La_2O_3 및 CeO_2 의 불소제거 효율이 높았다. HF 용액에서의 제거 효율은 CeO_2 광석 < CeO_2 시약 < $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < La_2O_3 광석 < La_2O_3 시약의 순서였고, 제철 폐수에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < CeO_2 광석 < CeO_2 시약 < La_2O_3 광석 < La_2O_3 시약의 순서였다(pH의 영향은 소석회인 경우 pH가 증가할수록 불소제거율이 감소하였다. 세립화합물과 탄산화합물인 경우는 pH 증가에도 불구하고 불소제거 효율이 증가하는 경향을 보였으나 방류 시 수질조건과 불소제거율을 함께 고려할 때 용액의 적정 pH는 7이 적당하다고 판단된다). 망간제거의 경우, pH 7 이하에서는 소석회가 희토류 화합물보다 우수한 망간제거율을 보였고 pH 10에서는 모든 처리제에 대해서 거의 완벽한 제거특성을 보였다. 총크롬 제거의 경우는 산성 조건에서는 탄산화합물이 가장 높은 불소제거율을 보였으며 pH 7이상에서는 모든 처리제가 좋은 효율을 보였다.

The behavior of rare earth compounds such as La_2O_3 , CeO_2 , and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the removal of fluoride and heavy metals in the steel wastewater has been investigated. The removal mechanism of fluoride by rare earth elements has been known to be the formation of insoluble compounds between F^- and cations such as La^{3+} and Ce^{4+} produced by the dissociation of rare earth compounds (To reduce the running cost of the fluoride wastewater treatment facility, their fluoride removal efficiencies were compared with those of inexpensive rare earth minerals such as natural lanthanide and cerium compound used as a glass polishing agent). All of the rare earth oxides used in this study showed a higher removal efficiency of fluoride than $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the wastewater. In the case of artificial HF solution, the removal efficiency of fluoride showed in the order: CeO_2 -mineral < CeO_2 < $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < La_2O_3 -mineral < La_2O_3 . However, the removal efficiency of fluoride in the wastewater increased in the following order: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < CeO_2 mineral < CeO_2 < La_2O_3 mineral < La_2O_3 . All agents showed high efficiencies for the removal of Mn and total Cr in the rare earth compounds. In the case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fluoride removal decreased with increasing pH while. However, the rare earth compounds showed a higher fluoride removal in higher pH condition, the optimum pH condition seemed to be around 7 considering both water quality and fluoride removal. Under the pH 7 condition, the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was superior to rare earth compounds in Mn removal and the lanthanide was superior to others in total Cr removal.

Keywords: rare earth minerals, fluoride, stainless steel wastewater, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, heavy metals

1. 서 론

반도체 및 제강 공정 등에서 많은 양의 불소 함유 폐수가 배출되며, 불소의 배출 허용 기준에 관해서는 수질환경 보전법에 정해져 있다. 불소는 기본적으로 효소활동을 저해하고, 백혈구 활동을 둔화시키며,

면역체계에 손상을 초래하는 독성물질이다. 그러므로 비록 저농도일 지라도 장기적으로 섭취할 때 건강상 장애가 우려된다[1]. 일반적으로 불소 함유 폐수는 소석회와 같은 칼슘 화합물을 첨가하여, 폐수 중의 불소를 CaF_2 형태로 응집시켜 처리하는 방법을 많이 사용하고 있다. 이와 같은 방법은 다량의 불소를 함유한 폐수를 처리하는데 유용하다. 그러나 수질환경 보전법상의 기준인 기타지역 15 mg/L 이하

† 주 저자 (e-mail: cylee@kongju.ac.kr)

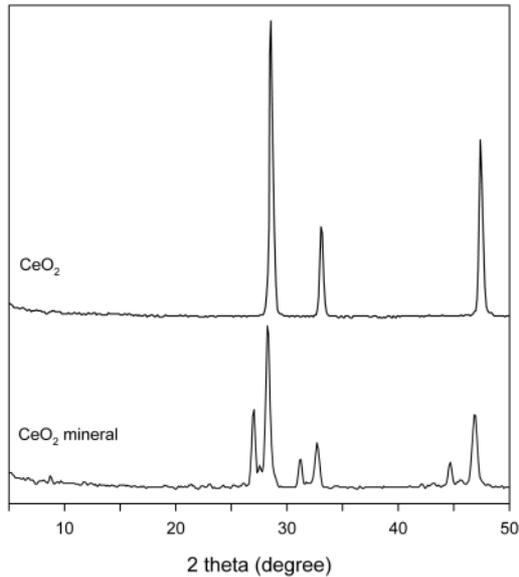


Figure 1. XRD patterns of CeO_2 and CeO_2 mineral.

청정지역 배출 허용 기준인 3 ppm 이하로 유지하기 위해서는 당량 대 당량의 갈습보다 많은 양의 소석회를 사용해야 한다. 따라서 교반 등 조업상의 문제점 뿐 만 아니라 다량의 잔사의 처리가 문제점으로 대두되고 있다. 또한 CaF_2 에 대한 용해도가 큰 금속 이온이 폐수에 공존하면 생성된 CaF_2 가 다시 용해되기 때문에 미량의 불소 제거에는 좋은 효과를 나타내기 힘든 것으로 알려져 있다[2-4]. 최근에는 소석회와 같은 갈습 화합물과 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 같은 알루미늄 염을 사용하여 고농도의 불소를 제거한 후, 활성탄이나, 과량의 알루미늄 염을 주입하여, 남아있는 소량의 불소를 흡착 제거하거나[5], 미생물을 이용한 생화학적 처리, 희토류 원소를 사용한 저농도 불소제거 등[6]의 연구가 주목받고 있다.

희토류 원소(rare earth element)란 원자번호 57번에서 71번에 이르는 15개 원소(lanthanide)와 21번의 Sc, 39번의 Y 등이 있다. 이들의 광석 내 존재 형태는 산화물, 염화물, 황산염, 질산염, 불화물, 탄산염, 인산염 등으로 다양한데, 이 중 산화물이 가장 안정한 것으로 알려져 있다. 희토류 원소의 광석은 형성 과정에 있어 오랜 기간에 걸쳐 고온, 고압에서 조성되었기 때문에 안정한 형태의 화합물이며, 이는 결국 희토류 원소가 F과 같은 음이온과 안정한 결합을 하게 됨을 의미한다[7,8]. 희토류 화합물은 경제적인 면에서는 소석회에 비해 가격이 다소 높다는 단점이 있다. 그러나 희토류 원소와 인산염 인 혹은 불소의 결합으로 발생하는 희토인화물과 희토불화물의 용해도적이 매우 낮아 수중에서 안정성이 큰 결합체를 형성하기 때문에 처리대상 물질의 농도에 당량적으로 처리가 가능하다는 장점이 있다. 따라서 처리 후 발생하는 슬러지의 양이 상당히 감소될 것으로 여겨지며, 인산염이나 불소의 처리에 있어 결합체의 pK_{sp} 값이 클수록 인해 기존의 소석회에 의한 처리보다 훨씬 효과적일 것으로 판단된다[9]. 한편, 희토류 원소 중의 하나인 란타넘을 반응용액에 첨가하면 용액 중의 6가 크롬을 환원없이 6가 크롬 상태를 유지하며 침전시키는 연구 결과[10]도 있어, 처리제의 제이용에 대한 가능성도 있다.

본 연구는 이러한 희토류 원소의 성질에 착안하여 폐수 중에 포함되어 있는 불소의 처리제로 활용하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 희토류 화합물은 시약용 La_2O_3 와 CeO_2 를 사용하였으며, 경제성을 고려하여 저가로 구입할 수 있는 La_2O_3 를 포함한 광석, 그리고 유리 광

택제로 시중에서 저가로 구입할 수 있는 CeO_2 를 포함한 광석 등을 사용하여 불소 처리제로의 사용 가능성에 대해 연구하였다. 또한 이들 결과를 현재 불소 처리 공정에서 많이 사용하고 있는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 결과와 비교하였으며, 폐수 중에 존재하는 망간 및 크롬의 제거 효과에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

2.1. 불소 처리제의 제조

2.1.1. 소석회

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 Junsei사의 GR급 시약을 사용하였으며 용해도만큼 물에 녹인 후 증류수로 희석시켜 사용하였다.

2.1.2. 세럼 화합물

CeO_2 시약은 Kanto chemical사의 GR급 시약을 사용하였으며, CeO_2 에 1:1의 황산(95%)과 과산화수소(30%) 50 mL를 환류 냉각기가 부착된 등근 플라스크에 넣고 hot plate에서 비등시켜 용해시킨 후 증류수로 희석시켜 사용하였다[11]. CeO_2 광석은 공업적으로 여러 가지 용도로 사용되고 있으며, 본 연구에서는 유리 광택제로 시판되고 있는 물질을 사용하였다. Figure 1에는 본 연구에서 사용한 CeO_2 시약과 CeO_2 광석의 X선 회절도를 나타내었다. CeO_2 의 주 peak인 $2\theta = 28.5^\circ$ 의 intensity로부터 CeO_2 광석 중 CeO_2 의 함량은 약 50%인 것으로 판단된다. CeO_2 광석은 물에 용해되지 않기 때문에 CeO_2 시약과 같은 방법으로 용해시킨 후 증류수로 희석시켜 사용하였다.

2.1.3. 란탄 화합물

La_2O_3 시약은 Kokuan Chemical Works사의 GR급 시약을 사용하였으며, 용해도적이 7×10^{-17} 으로 작기 때문에 물에 거의 녹지 않는 불용성 물질이다. 따라서 La_2O_3 와 1:1 염산 30 mL를 환류 냉각기가 부착된 등근 플라스크에 넣은 후 hot plate 상에서 교반하면서 비등시켜 용해시킨 후 증류수로 희석하여 사용하였다[11]. 본 연구에서 사용한 La_2O_3 광석은 중국에서 생산되는 천연 광석으로서 주성분은 TREO (Total Rare Earth Oxide)가 약 45%이고, 이 중 99.5%가 La_2O_3 이었으며 극미량의 CeO_2 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} 등을 함유하고 있다. 이 광석은 물에 잘 녹기 때문에 물에 녹인 후 희석하여 사용하였다. 이와 같은 방법으로 처리제를 제조한 후 각각의 처리제를 [F] 대비 정량적 물 비에 따라 주입하였다. 여기서 물 비(mole ratio)라 함은 La^{3+} 의 경우 $[\text{La}^{3+}]:[\text{F}] = 1:3$, Ce^{4+} 의 경우 $[\text{Ce}^{4+}]:[\text{F}] = 1:4$, Ca^{2+} 의 경우 $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{F}] = 1:2$ 일 때를 물 비 1이라 하였다.

2.2. 불소 제거 실험

일반적으로 폐수중의 F는 HF의 유입으로 기인하는 경우가 대부분으로 알려져 있다. 기존의 불소함유 폐수처리 공정에서 주로 사용되고 있는 처리제는 CaCl_2 나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등의 갈습화합물이다. 이들 갈습 화합물은 수용액 중에서 Ca^{2+} 로 수중의 F과 결합하여 상당히 안정한 난용성의 CaF_2 를 형성하여 F를 제거하게 된다[8]. 이와 같은 점을 고려하여 본 연구에서는 La^{3+} 와 Ce^{4+} 의 불소제거 효율을 구하여 기존 공정에서 사용하고 있는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 비교하였다. 따라서 본 연구에서는 La^{3+} 와 Ce^{4+} 화합물과 La^{3+} 와 Ce^{4+} 광석 등 4가지 경우에 대한 불소 제거능을 160 mg/L 불소 수용액과 제철 폐수에 각각 적용하여 조사하였고, 제철폐수에 함유되어 있는 크롬과 망간의 중금속 제거 양상에 관해서도 연구하였다. 모든 실험은 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 의 온도에서 실시되었으며,

Table 1. Analytical Results of Wastewater Effluent from the Stainless Steel Manufacturing Process (unit: ppm)

Analysis	Effluent standard	Wastewater concentration
pH	5.8~8.6	2.4
COD	130 <	71.2
SS	120 <	1354.8
total Cr	2.0 <	539.5
Cr ⁺⁶	0.5 <	N.D.
n-hexane	5.0 <	4.21
F ⁻	15.0 <	876.8
Mn	10.0 <	20.1
Zn	5.0 <	0.5

실험에 사용된 시약은 모두 분석급 이상의 시약이었고, 불산 수용액의 제조 및 모든 경우에 초순수를 사용하였다.

2.2.1. 불산 수용액 중의 불소 제거

희토류 원소는 저농도의 불소 제거에 보다 효과적이므로 HF 용액 (46% Showa chemicals사, 1급)을 이용하여 저농도(160 ppm)의 불산 용액을 제조하여 실험에 사용하였다. 이와 같이 제조한 불산 용액 100 mL에 각각의 처리제를 불소 이온에 대한 몰 비가 0.1~2의 범위가 되도록 투입한 후 교반 시키면서 반응시켰다. 반응 시작 후 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 잔류하는 불소 이온의 양을 Ion Chromatograph (Dionex, DX-500)를 사용하여 측정하였다.

2.2.2. 제철 폐수 중의 불소 제거

본 연구에서 제조한 처리제가 산업 폐수에 적용 가능성을 알아보기 위하여 국내 A 제철의 스테인리스 제강 공정에서 배출되는 폐수를 선택하여 불소 제거 실험을 행하였다. Table 1에 나타난 것처럼 제철 폐수에는 고농도의 불소가 존재할 뿐만 아니라, 부유 물질 및 Cr, Mn, Zn 등의 중금속이 함께 존재한다. 따라서 본 연구에서는 먼저 폐수를 여과하여 폐수 중에 존재하는 부유 물질 및 입자들을 제거한 후 불소의 농도가 160 ppm이 되도록 희석하였다. 이 폐수 용액에 6 N NaOH를 이용하여 pH가 7이 되도록 조절한 후, 폐수 100 mL에 각각의 처리제를 불소 이온에 대한 몰 비가 0.1~10이 되도록 투입하였다. 반응 시간에 따른 잔류 불소이온의 양은 Ion Chromatograph를 이용하여 측정하였다.

2.2.3. 제철 폐수 중의 중금속 제거

Table 1에 나타난 것처럼 제철 폐수 중에는 Cr, Mn 및 Zn 등의 중금속을 함유하고 있으며, 이중 총 크롬과 망간의 농도는 각각 540 mg/L와 20.1 mg/L로서 배출 허용 기준치를 크게 초과하였다. 기존의 폐수처리 공정에서 사용하는 Ca(OH)₂는 불소와 더불어 중금속의 제거에 상당한 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 희토류 광물이 저농도의 불소의 제거에 효율이 높을지라도 공존하는 중금속들을 효과적으로 제거하지 못한다면 현장 적용에 많은 제한이 따르게 된다. 따라서 희토류 광물을 이용한 불소의 제거시 중금속의 동시 제거 효율을 측정하였다. 폐수를 여과한 후 6 N NaOH 용액을 이용하여 pH를 2, 7 및 10으로 조절하였다. 이 용액 100 mL에 각각의 처리제를 불소 이온에 대해 몰 비가 1이 되도록 투입하고, 1 h 반응시킨 후 총 크롬 및 망간의 양을 원자 흡광 분석기(Varian, Spectra AA220 FS)를 이용하여 분석하였다.

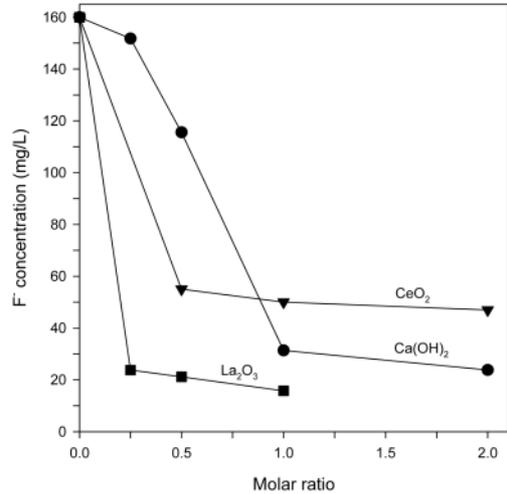


Figure 2. Behaviour of residual concentration of F⁻ in HF solution (t = 30 min) according to molar ratio of CeO₂, La₂O₃ and Ca(OH)₂.

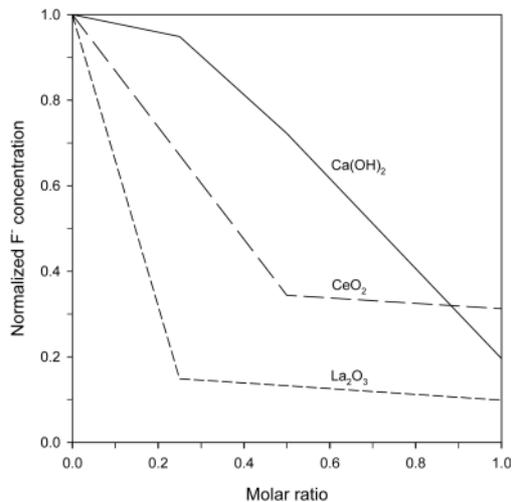


Figure 3. Behaviour of normalized concentration of F⁻ in HF solution according to molar ratio of CeO₂, La₂O₃ and Ca(OH)₂.

3. 결과 및 고찰

3.1. 희토류 화합물과 불소이온의 몰비의 영향

Figure 2는 Ca(OH)₂, CeO₂ 그리고 La₂O₃ 처리제에 대한 잔류 불소 농도를 투입 처리제의 몰 농도비에 따라 비교한 결과이다. Figure 3은 Figure 2의 결과를 초기 불소농도로 normalize한 결과로 표현한 것이다. CeO₂나 La₂O₃는 모두 불소의 제거 효율이 투입량(몰 비)의 증가에 따라 서서히 증가한다는 것을 알 수 있다. 특히 Ca(OH)₂는 몰 비가 1일 때까지는 제거 효율이 급격히 증가하였으나, 몰 비가 1 이상에서는 완만한 효율의 증가를 보였다. 몰 비가 1 이하에서는 불소의 제거 효율은 Ca(OH)₂ < CeO₂ 시약 < La₂O₃ 시약의 순서로 증가하였다. 그러나 몰 비가 1 이상에서는 CeO₂ 시약 < Ca(OH)₂ < La₂O₃ 시약의 순서로 Ca(OH)₂의 제거 효율이 크게 증가하여 CeO₂보다 우수하였으나, La₂O₃보다는 좋지 않은 결과를 나타내었다.

본 연구에서 사용한 3 종류의 처리제 중에 La₂O₃가 가장 좋은 결과를 나타내었는데 이처럼 La³⁺가 Ca²⁺보다 불소의 제거에 좋은 효율을 보이는 것은 각 물질이 불소와 결합하여 생성된 LaF₃와 CaF₂의 용해

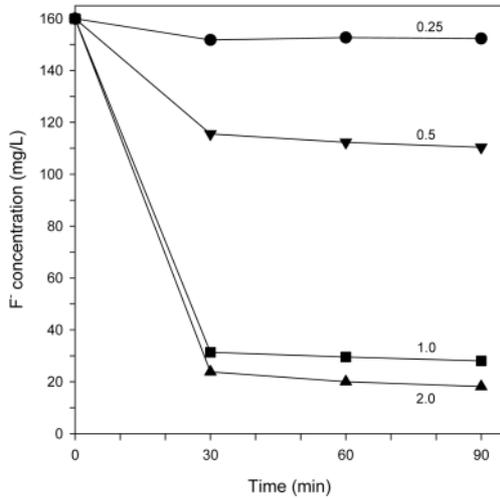


Figure 4. Behaviour of residual concentration of F⁻ according to reaction time for Ca(OH)₂ in HF solution.

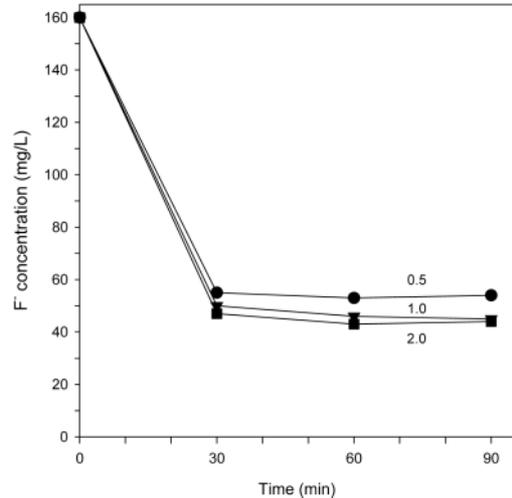


Figure 6. Behaviour of residual concentration of F⁻ according to reaction time for CeO₂ in HF solution.

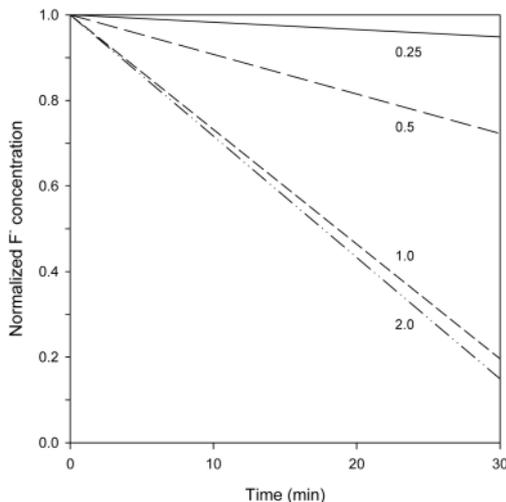


Figure 5. Behaviour of normalized concentration of F⁻ according to reaction time for Ca(OH)₂ in HF solution.

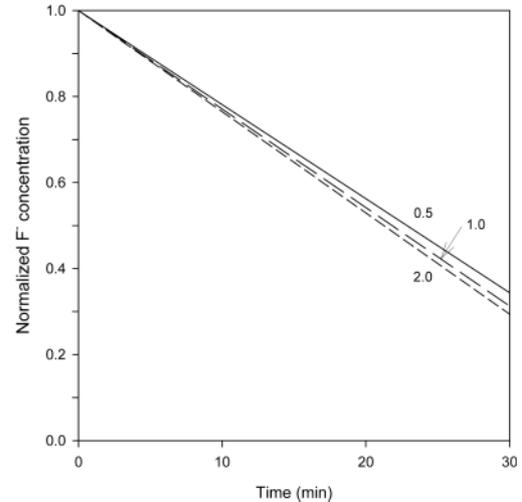


Figure 7. Behaviour of normalized concentration of F⁻ according to reaction time for CeO₂ in HF solution.

도적(K_{sp} , solubility product)의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, LaF_3 의 K_{sp} 는 7×10^{-17} 이며, CaF_2 의 K_{sp} 는 5.3×10^{-9} 으로 두 값의 K_{sp} 차이는 약 10^7 배 이상의 차이가 있다[12,13]. 따라서 CaF_2 에 비해 LaF_3 가 수용액 상에서 그 안정도가 매우 높음을 의미하며, La^{3+} 의 경우 일단 불소 화합물이 형성되면 다시 용해되는 정도가 CaF_2 보다 훨씬 적음을 알 수 있다. CeO_2 의 경우에 $Ca(OH)_2$ 보다 제거 효율이 좋지 않은데, 본 연구에서 사용한 불산 수용액의 pH가 약 2.7로서 이처럼 pH가 낮은 산성 용액에서는 CeF_4 의 K_{sp} 값이 CaF_2 의 K_{sp} 값보다 더 크기 때문이라고 판단된다.

3.2. 희토류 화합물의 불소제거 속도비교

기존의 불소 함유 폐수 처리 공정에서 주로 사용되고 있는 처리제는 $CaCl_2$ 나 $Ca(OH)_2$ 등의 칼슘화합물이다. 이들 칼슘화합물은 수용액 중에서 Ca^{2+} 으로 수종의 F과 결합하여 난용성의 CaF_2 를 형성함으로써 F을 제거하게 된다[8]. 이와 같은 점을 고려하여 본 연구에서는 La^{3+} 와 Ce^{4+} 의 불소제거 효율을 구하여 기존 공정에서 사용하고 있는 $Ca(OH)_2$ 와 비교하였다. 먼저 기초 실험으로서 160 mg/L의 불산 수용

액에 각각의 처리제를 투입하여 처리제의 투입량과 시간에 따른 불소의 제거 양상을 비교하였다.

Figure 4에는 불산 수용액 내의 F에 대한 Ca^{2+} 의 몰 비를 각각 0.25, 0.5, 1 및 2가 되도록 $Ca(OH)_2$ 를 불산 수용액 내에 직접 투입하고 시간에 따른 불소 제거 양상을 나타내었다. 몰 비가 0.25에서는 불소가 거의 제거되지 않았으나, 몰 비 0.5에서는 잔류 불소의 농도가 약 120 mg/L으로 25%의 불소가 제거되었다. 몰 비가 1 이상에서는 불소 제거 효율이 80% 이상으로 증가하였으며 몰 비를 2까지 증가시킨 경우 추가적인 불소 제거 효율은 크지 않았으며, 잔류 불소농도는 20 mg/L를 나타내었다. Figure 5는 반응 시간에 따른 불소제거 효율을 normalize한 것으로서, 뚜렷한 변화가 나타나는 30 min까지만 표시하였다. 반응 시간 30 min까지는 급격히 불소 농도가 감소하고, 30 min 이후에는 큰 변화가 없었다.

Figure 6은 CeO_2 를 처리제로 사용한 경우이다. 몰 비가 각각 0.5, 1 및 2가 되도록 투입한 후, 시간에 따른 잔류 불소의 농도를 측정하였다. 불소의 제거 효율은 모든 몰 비의 경우에 약 30 min 후에는 일정한 제거율을 나타내었다. 처리제 투입량(몰 비)에 따른 불소제거 효율의

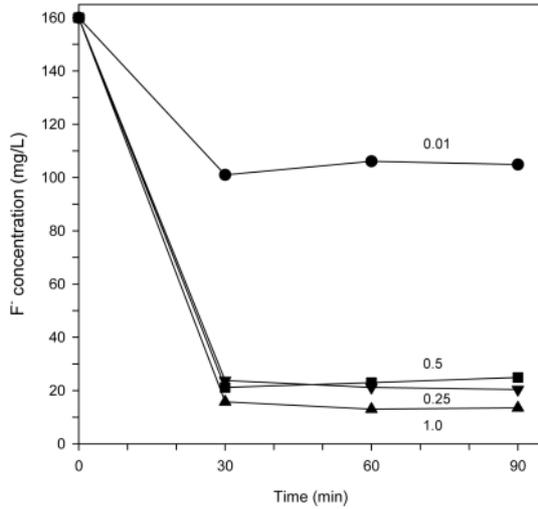


Figure 8. Behaviour of residual concentration of F^- according to reaction time for La_2O_3 in HF solution.

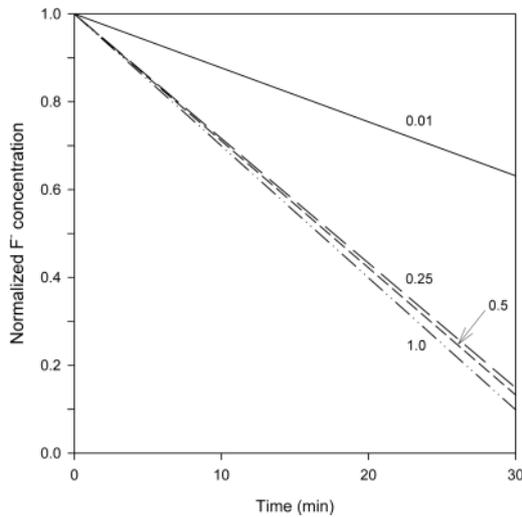


Figure 9. Behaviour of normalized concentration of F^- according to reaction time for La_2O_3 in HF solution.

증가는 크지 않았다. 물 비가 1인 경우 잔류 불소농도는 50 mg/L으로 $Ca(OH)_2$ 보다 높은 잔류 불소농도를 나타내었다. Figure 7에서 처리시간 30 min에서의 제거율을 보면 약 69%로서 저 농도 불소치리에 한계를 나타내었다.

Figure 8은 La_2O_3 시약으로 불소 처리제를 제조한 후, F^- 에 대한 La^{3+} 의 물 비를 달리하여 불산 수용액을 투입한 후, 시간에 따른 잔류 불소량을 나타낸 것이다. Figure 9는 Figure 8을 normalize한 결과이다. 란탄화합물의 경우에는 물 비 0.5의 낮은 경우에도 잔류 불소가 20 mg/L로서 약 88%의 제거율을 보였다. 물 비 1에서는 15.8 ppm 미만으로 약 90%에 가까운 제거율을 보여 주고 있다. 또한 다른 처리제의 경우와 마찬가지로 약 30 min 이내에 반응이 완료되어, 더 이상의 처리 시간은 필요하지 않을 것으로 판단된다. 한편, 물 비가 0.1에서도 잔류 불소농도가 100 ppm 정도로 약 38%의 제거율을 보이는데 이는 $Ca(OH)_2$ 나 CeO_2 에 비해 훨씬 우수한 결과이다. 따라서 저농도의 불소 용액에서도 배출 허용기준에 만족할만한 결과를 얻을 수 있으리라 생각된다.

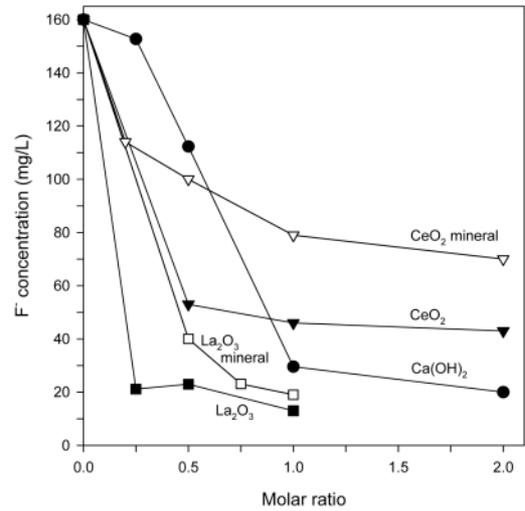


Figure 10. The change of residual concentration of F^- in HF solution ($t = 60$ min) as a function of molar ratio.

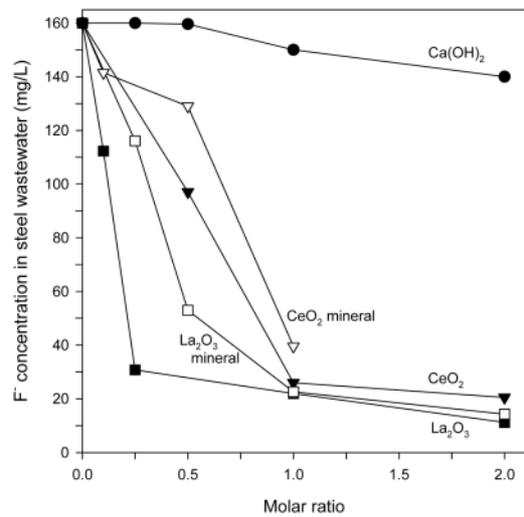


Figure 11. The change of residual concentration of F^- in steel wastewater ($t = 60$ min) as a function of molar ratio.

3.3. 희토류 화합물과 조염화합물의 불소 제거능 비교

Figure 10은 희토류 화합물인 란탄화합물과 세륨화합물 그리고 각각의 조염화합물을 처리제로 사용하여 불산 수용액내의 불소 제거 결과를 나타낸 것이다. Figure 11은 산업폐수인 제철폐수에 대해서 적용한 것이다. 물 비가 1 이하일 때는 불산 수용액에서나 제철 폐수 모두 불소 제거 효율은 $Ca(OH)_2 < CeO_2$ 광석 $< CeO_2$ 시약 $< La_2O_3$ 광석 $< La_2O_3$ 시약의 순서로 증가하였다. 그러나 물 비가 1 이상일 때는 불산 수용액에서 $Ca(OH)_2$ 의 제거 효과가 물 비에 따라 급격히 증가하지만, CeO_2 광석이나 CeO_2 시약의 불소 제거 효과는 $Ca(OH)_2$ 보다 훨씬 떨어진다. 반면, 폐수에서는 $Ca(OH)_2$ 의 불소 제거 효율은 극히 저조하다. 이와 같은 이유는 불산 수용액의 pH가 2.7 정도이며 폐수는 NaOH 수용액을 이용하여 pH를 7로 중화하여 실험을 했기 때문으로 판단된다.

모든 물 비의 경우에 불소 제거 효율은 $Ca(OH)_2 < CeO_2$ 광석 $< CeO_2$ 시약 $< La_2O_3$ 광석 $< La_2O_3$ 시약의 순서로 증가하였다. 또한 모든 처리제의 경우 투입량 즉, 물 비의 증가에 따라 불소 제거 효율

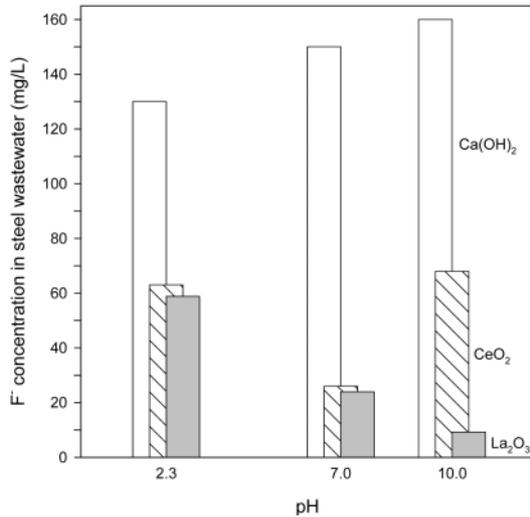


Figure 12. The effect of pH on the residual concentration of F⁻.

이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 Ca(OH)₂는 물 비가 증가하여도 제거 효율의 증가는 그리 크지 않았다. CeO₂의 경우에는 물 비가 0.5~1.0의 범위에서 불소 제거 효율은 급격히 증가하며, La₂O₃의 경우에는 물 비가 0.25~0.5의 낮은 범위에서 제거 효율이 급격히 증가한다. 그러나 CeO₂나 La₂O₃ 모두 물 비 1 이상에서는 제거 효율이 완만히 증가함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 CeO₂ 시약, La₂O₃ 광석, La₂O₃ 시약뿐만 아니라 CeO₂ 광석의 경우에도 물 비 1에서는 잔류 불소 농도가 약 20 ppm이며 물 비 2에서는 그 이하로 감소한다는 것을 알 수 있었다.

3.4. pH가 제철폐수내 불소제거에 미치는 영향

Figure 12는 제철 폐수의 pH를 각각 2, 7 및 10으로 조절한 후 물 비 1에 해당하는 양의 처리제를 주입하고, 1 h 동안 반응시킨 후 잔류하는 불소의 농도를 나타낸 것이다. Ca(OH)₂는 모든 pH 범위에서 불소 처리에 좋은 효과를 보이지 않으며 폐수 pH가 증가할수록 불소 제거 효율은 더욱 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 pH를 증가시키기 위해 사용된 NaOH 수용액 중의 OH⁻의 증가에 의해 Ca(OH)₂의 K_{sp} 값이 감소하기 때문으로 판단된다. 그러나 CeO₂와 La₂O₃의 경우에는 산성(pH=2)에서는 불소제거 효율이 낮지만, pH가 증가하면 효율이 증가하는 것이 관찰되었다. HF의 E_h-pH Diagram[14]에 의하면 HF는 pH < 3 이하의 강산 영역에서는 열역학적으로 F⁻ 대신 HF 형태로 존재하려는 경향이 더욱 강하기 때문에 전기적으로 중성인 HF가 상대적으로 많이 존재하는 산성 영역에서는 La³⁺와 Ce⁴⁺의 한 F⁻의 제거 효율이 감소한다. La³⁺의 경우 광석이나 시약 모두 pH의 증가에 따라 불소의 제거 효율은 증가한다. Ce⁴⁺의 경우에는 pH 7에서 불소 제거 효율이 가장 높고 pH가 10으로 증가하면 불소 제거 효율은 다시 감소한다. 이는 pH가 증가하면 폐수 중에 OH⁻가 증가하게 되고 Ce⁴⁺의 경우 pH > 7에서는 해리된 Ce⁴⁺가 OH⁻와 결합하여 Ce(OH)₄로 되어 소모되기 때문에 CeF₄의 생성에 의한 불소의 제거량이 감소하게 된다.

3.5. pH가 제철폐수 내 망간과 크롬 제거에 미치는 영향

Figure 13과 Figure 14는 희토류 원소를 사용하여 불소를 제거할 때 망간과 크롬의 제거양상에 대해 살펴본 것이다. pH에 따라 각각의 처리제 양을 물 비 1로 일정하게 주입하고 일정 시간 반응시킨 후 잔류하는 망간의 농도를 Figure 13에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와

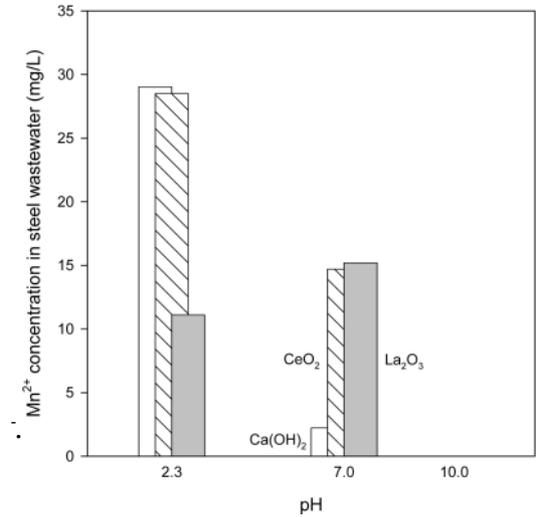


Figure 13. The effect of pH on the Mn removal in steel wastewater at molar ratio of one.

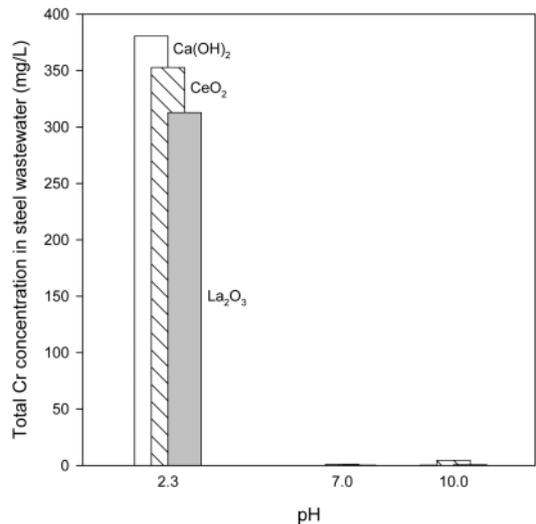


Figure 14. The Effect of pH in steel wastewater on the removal of total Cr at molar ratio of one.

같이 제철 폐수는 망간이나 총 크롬 등의 중금속을 함유하고 있다. 기존에 사용되고 있는 Ca(OH)₂는 불소 제거뿐만 아니라 중금속 제거에 효과가 있다. 산성에서 망간의 제거효율이 좋지 않았으며, pH 7 이상에서는 Ca(OH)₂ > La₂O₃ > CeO₂ 순으로 망간제거 효율을 나타내었다. 그러나 pH 7에서는 Ca(OH)₂가 희토류 원소들보다 망간제거효율이 높은 것으로 나타났다. pH 10일 때는 모든 처리제의 경우 잔류 망간의 농도는 0에 가까울 정도로 모든 망간이 제거되었다. 이러한 결과는 NaOH를 이용해 pH를 조절하였기 때문에 Mn²⁺이 OH⁻과 결합하여 백색침전물인 Mn(OH)₂로의 공침 현상이 촉진되기 때문으로 판단된다.

Table 1을 보면 Cr⁶⁺의 양은 기준치 이하이지만 총 크롬의 양이 기준치를 초과하므로, 희토류 원소인 불소 처리제 주입 시 총 크롬에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. pH에 따라 각각의 처리제 양을 물 비 1이 되도록 주입하고 일정 시간 반응시킨 후 총 크롬의 제거양상을 Figure 14에 나타내었다. 산성(pH 2)에서 총 크롬의 제거율이 좋지 않으며, pH 2에서의 제거효율은 CeO₂ 광석, La₂O₃, CeO₂, Ca(OH)₂, La₂O₃ 광석 순으로 나타났다. pH 7 이상에서는 처리제 주입 시 거의

모든 총 크롬이 제거됨을 알 수 있다. 이는 총 크롬 역시 NaOH의 OH⁻ 영향으로 회녹색 침전물인 Cr(OH)₃가 생성되어 제거된 것으로 생각되며, 폐수 내 총 크롬과 망간의 제거는 OH⁻의 영향을 크게 받는 것으로 판단된다.

4. 결 론

희토류 화합물을 이용하여 제철 폐수 중의 불소 및 중금속의 제거 효율에 대하여 연구하였다. 불산 수용액 중에서 세륨 화합물의 불소 제거 효율은 기존에 사용되는 Ca(OH)₂에 비해 좋지 않았으나, 란탄 화합물은 보다 우수한 효율을 나타내었다. 제철 폐수 중의 불소 제거 효율은 Ca(OH)₂ < CeO₂ 광석 < CeO₂ 시약 < La₂O₃ 광석 < La₂O₃ 시약의 순서로 증가하였으며 기존의 처리제인 Ca(OH)₂에 비해 높은 효율을 보였다. 특히 처리수 불소 잔류농도를 기존 처리제인 Ca(OH)₂보다 크게 낮춤으로써 엄격한 배출수 허용기준을 만족시킬 수 있었다. 희토류 화합물은 소석회와는 달리 불소제거 시 당량 대 당량 반응이 가능하므로 처리제의 소요량 및 처리 부산물의 발생량이 감소한다는 특성을 가지고 있어서 기존 처리제인 소석회의 훌륭한 대체 처리제로 사용이 가능하다고 판단된다. pH가 불소제거 시 미치는 영향은 소석회인 경우 pH가 증가할수록 불소제거율이 감소하였으나 세륨화합물과 란탄화합물인 경우는 불소제거 효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 방류 시 수질의 pH 조건과 잔류 불소농도를 함께 고려할 때 적정 pH는 7이 적당하다고 판단된다. 제철 폐수 내 망간 및 총 크롬의 제거는 pH가 높아질수록 효율이 좋았다. 총 크롬의 제거는 란탄화합물이 가장 우수하였고 망간제거는 Ca(OH)₂가 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 란탄화합물이나 세륨화합물의 경우에도 처리 수 망간농도가 15 mg/L 이하로 유지되었다.

참 고 문 헌

1. E. Villar, J. A. Soto, L. S. Quindos, N. Diazcaneja, E. Fernandes, and P. L. Fernandez, *JAPCA-the Journal of the Air & Waste Management Association*, **39**, 1098 (1989).
2. 이종렬, 김상식, 강신현, 대한민국 특허공보 제3997호, 67 (1995).
3. 홍영호, 노재호, 이상모, 박상호, 대한민국 특허공보 제1433호, 22 (1995).
4. J. H. Koh and H. S. Jee, *J. KSEE.*, **20**, 1199 (1998).
5. S. Y. Kim, J. H. Kim, H. J. Kim, and Y. S. Cho, *J. KSEE.*, **27**, 247 (2005).
6. D. S. Kim, *J. KSEE*, **18**, 1183 (1996).
7. K. A. Gschneidner and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, 101 North Holland Publithing Co., (1979).
8. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical Technology*, 3rd Ed., 840, John Wiley & Sons (1982).
9. J. W. Kim, S. H. Shin, H. W. Song, D. S. Kim, S. M. Woo, and Y. S. Kwon, *J. KSEE.*, **22**, 1127 (2000).
10. Y. S. Kwon, W. J. Choi, D. M. Lee, and D. S. Kim, *J. KSEE.*, **23**, 729 (2001).
11. H. Haraguchi, ICP-방출 분광법의 기초와 응용, 자유 아카데미 (1993).
12. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press (1984).
13. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Ed., 220 CRC Press, (1979).
14. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 584 Pergamon Press, (1966).