

수리동력학적 캐비테이션을 이용한 전자폐수 처리수에 함유된 칼슘저감에 관한 연구

박진영 · 김선집[†] · 이용우* · 이재진* · 황규원** · 이원권

지앤지 중앙연구소 · *삼성엔지니어링 기술연구소 · **삼성전자 그린기술그룹

(2006년 11월 14일 접수, 2007년 6월 18일 채택)

Calcium Removal from Effluent of Electronics Wastewater Using Hydrodynamic Cavitation Technology

Jin-Young Park · Sun-Jip Kim[†] · Yong-Woo Lee* · Jae-Jin Lee* · Kyu-Won Hwang** · Won-Kwon Lee

Central Research Center, G&G Co., Ltd. · *Research Center, Samsung Engineering Co., Ltd.

**Utility Environment Group, Samsung Electronics Co., Ltd.

ABSTRACT : Residual calcium concentration is high, in general, at the effluent of the fluoride removal process in the electronics industry manufacturing semiconductor and LCD. To increase the stability of the membrane process incorporated for reuse of wastewater, the residual calcium is required to be pre-removed. Hyperkinetic Vortex Crystallization(HVC) process was installed in the electronics industry manufacturing semi conductor as a pilot scale for accelerating calcification of calcium ion. Compared to the conventional soda ash method, the 31% higher calcium removal efficiency was achieved when HVC was applied at the same sodium carbonate dosage. In order to maintain the economic calcium removal target of 70% preset by manufacturer, the dosing concentration of the soda ash was 530 mg/L based on influent flowrate. The seed concentration in the reactor was one of the critical factors and should be maintained in the range of 800~1,200 mg SS/L to maximize the calcium removal efficiency. The calcite production rate was 0.30 g SS/g Na₂CO₃ in the average. The economic HVC passing time of the mixture was in the range of 2~5 times. Relatively, stable calcium concentration was maintained in the range of 30~72 mg/L(average 49 mg/L) although the calcium concentration in the feed was severely fluctuated with 74~359 mg/L(average 173 mg/L). The HVC process was characterized as environment-friendly technology reducing chemical dosage and chemical sludge production and minimizing maintenance cost.

Key Words : Calcium Removal, Calcification, Electronics Wastewater, Seed Crystallization, Cavitation

요약 : 전자산업 중 반도체 및 LCD 공장과 같이 폐수에 불소가 다량 함유되어 있는 경우, 불소처리를 위하여 과잉으로 사용되는 소석회에 의하여 처리수의 잔류 칼슘농도가 높으며, 높은 잔류칼슘 농도는 폐수의 재이용 시 일반적으로 채택되는 membrane 공정의 불안정한 운전을 초래하게 된다. 따라서, 전자폐수의 재이용을 위하여 신뢰성 있으며, 경제적인 칼슘제거기술의 개발이 절실히 필요한 실정이다. 본 연구에서는 캐비테이션을 이용한 Hyperkinetic Vortex Crystallization(HVC) 공정을 적용하여 폐수중의 칼슘 이온의 calcification 속도를 촉진하였으며, HVC 공정 적용 시 기존 소다회법에 비하여 동일 약품 주입농도에서 31% 높은 칼슘제거효율을 보였다. 또한, 전자산업 폐수의 재이용을 위한 경제적인 칼슘제거효율인 70%를 달성하기 위한 최적 소다회 주입농도는 유입수 대비 530 mg/L였다. 반응조 내 동질의 반응 핵인 calcite seed 농도가 칼슘제거효율에 큰 영향을 주며, 최대 칼슘제거효율을 달성하기 위한 calcite seed 농도는 800~1,200 mg SS/L이었다. 또한, 소다회 주입에 따른 calcite 발생량은 평균 0.30 g SS/g Na₂CO₃였다. HVC 캐비테이션 생성장치의 설계 시 HVC 장치 통과횟수를 2~5회 범위에서 안전율을 고려하여 용량선정을 하여야 한다. HVC 공정을 이용한 연속회분식 운전 결과, 유입수 칼슘농도 변화폭은 74~359 mg/L(평균 173 mg/L)로 매우 컸던 반면, 처리수 칼슘농도는 30~72 mg/L(평균 49 mg/L)로 비교적 안정적인 처리효율을 보여주었다. 본 연구결과 HVC 공정은 화학약품 사용량의 절감 및 이에 따른 화학슬러지 발생량의 감소를 기대 할 수 있는 친환경기술로 유지관리를 최소화할 수 있는 장점이 있었다.

주제어 : 칼슘제거, 석회화, 전자폐수, 결정화, 캐비테이션

1. 서 론

전자산업 폐수의 무 방류 시스템의 실현과 물 재이용의 극대화를 위하여 무기계 및 유기계 폐수의 최종 처리수를 R/O membrane으로 처리 후 공정용수로 재순환하게 된다. 그러나 무기계 및 유기계 폐수의 최종 처리수에는 다량의 다양한 염

이 함유되어 있어 적절한 탈염공정 없이는 R/O membrane의 운전이 불가능한 실정이다.

반도체 및 LCD 공장에서 기관 및 유리판의 표면세정 시 일반적으로 불산을 단독 혹은 질산과 병행하여 사용하며,¹⁾ 이때 다량의 불소 및 질소가 폐수에 함유되어 배출된다. 무기계 폐수에 함유되어 있는 불소는 일반적으로 소석회 주입에 의한 CaF₂ 침전법에 의해 처리되고 있으며, 질소는 유기계 폐수와 혼합하여 생물학적으로 제거된다. 소석회 주입법에 의한 불소처리 공정의 경우 소석회의 낮은 용해도에 따라 일반적으

[†] Corresponding author
E-mail: sjkim@ourng.co.kr
Tel: 031-299-6694

Fax: 031-299-6696

로 소석회가 과잉으로 주입된다. 따라서, 처리수에 잔류 칼슘 농도가 매우 높으며, 높은 잔류 칼슘농도는 폐수의 재이용을 위하여 적용되는 후속 MBR 및/혹은 R/O 등의 membrane에 무기 fouling 문제를 야기시킨다. 따라서, 무기계 폐수를 유기폐수와 혼합하기 전에 잔류 칼슘을 미리 제거하여 후속 공정의 안정성을 확보할 필요가 있다.

일반적으로 사용되는 기존 탈염기술인 이온교환수지 및 제올라이트 등을 이용한 흡착법^{2,3)}은 저 농도 염류의 제거에는 경제적이거나 염 농도가 높은 전자산업 폐수에 적용 시 경제성이 없는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 또한, 최근 고효율 염류제거에 nanofiltration 및 ultrafiltration membrane을 적용하기 위한 연구⁵⁻⁸⁾가 진행되고 있으나, 고농도 염류에 의한 fouling 문제로 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

최근 미국 및 유럽을 중심으로 냉각수 처리에 널리 사용하고 있는 수리동력학적 캐비테이션(hydrodynamic cavitation)을 이용한 탈염 공정은 동력한 에너지, 화학평형, 및 수리역학적 공동의 원리를 이용한 것으로, 폐수중의 Ca 이온을 calcite로 분리 제거한다. 칼슘이 함유된 유입수가 볼텍스 노즐을 거치면서 고속의 선회류가 형성되며, 미세 물 입자는 양방향에서 분사되어 서로 충돌한다. 이 과정에서 수중에 용존 되어있는 CO₂ 등 용존 기체는 물로부터 방출되며, pH가 다소 증가한다. 또한, 노즐 내에서의 진공환경(-20~-30 inch Hg)에 의하여 마이크로 버블이 생성되며, 노즐을 통과한 마이크로버블은 양방향에서 서로 충돌하여 캐비테이션의 hyperkinetic 환경이 형성된다.⁹⁾ 고온 및 고압의 매우 큰 순간 에너지를 생성하는 hyper-kinetic 환경에서 수중의 칼슘이온은 알칼리도와 반응하여 calcite를 생성¹⁰⁾하는 calcification 반응이 촉진¹¹⁾되는 등 다양한 화학반응이 일어난다.^{12,13)} 이와 같이 화학평형의 불균형을 통한 고효율 탈염기술은 기존의 탈염기술과 상이하게 화학약품의 사용량을 절감할 수 있는 친환경기술¹⁴⁾로 유지관리비를 최소화할 수 있으며, 폐수의 재이용을 극대화할 수 있다.

본 연구에서는 전자산업에서 발생하는 무기폐수의 공정용수로의 재이용을 위하여 무기폐수 처리수에 고농도로 함유되어 있는 칼슘을 고효율 및 경제적으로 처리하며, 이를 위하여 수리동력학적 캐비테이션 기술과 calcite seed crystallization 기술의 적용 가능성을 알아본다.

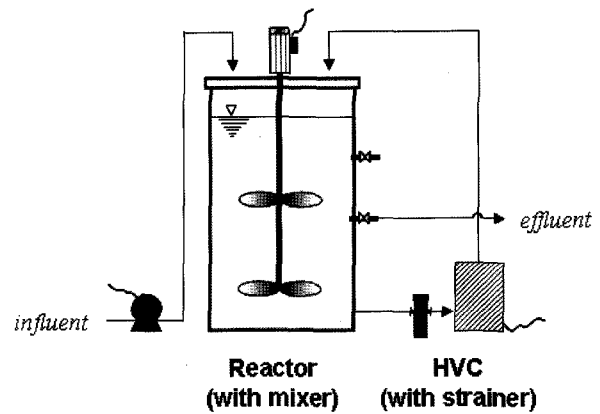


Fig. 1. HVC process.

2. 재료 및 방법

2.1. HVC 공정 및 운전방법

전자산업의 무기계 폐수에 고농도로 함유된 칼슘을 제거하기 위하여 반응조(PE, 유효용적 0.86 m³)와 HVC 캐비테이션 생성장치로 구성된 파일럿 규모 HVC 공정을 Fig. 1과 같이 제작하여, G 반도체 폐수 처리시설에 설치하였다. HVC 공정의 운전은 Fig. 2와 같이 연속회분식으로 운전하였으며, 1일 2~3회 매뉴얼로 운전하였다.

유입펌프를 통하여 반응조로 유입된 폐수(0.43 m³/회)는 반응조에 남아있는 calcite 농축액(0.43 m³/회), 및 소다회(227.9 g/회)와 혼합하여 불용성의 calcite를 생성한다. 이 때, 반응시간은 30분으로 하였으며, 반응조 혼합은 임펠러형 급속교반기(148 rpm)를 사용하였다. 반응시간동안 반응조 혼합액은 HVC 캐비테이션 생성장치로 연속 순환시켜(유량 4.54 m³/hr, 토출압력 70 PSI) 반응 후 생성된 calcite의 미세화 및 균일화를 유도하였다. 반응시간 종료 후 교반기가 회전하는 상태에서 반응조 혼합액을 일정량 배출시켜 반응조 내 calcite 농도를 일정하게 유지하였다. 반응조 혼합액의 일부 배출 후 혼합액의 교반을 중단하여 60분간 침전시켜 반응조 혼합액을 고액분리 하였으며, 침전시간 종료 후 상부의 상등액을 배출하였다. 또한, 하부 침전된 calcite는 다음 회분 실험 시, calcite 흡착성장을 위한 반응 핵으로 활용되도록 하였다.

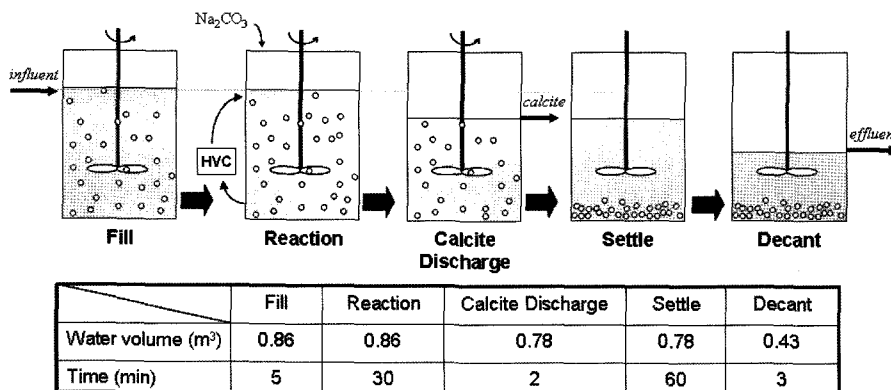


Fig. 2. Schematic diagram and operating strategy for the HVC process.

본 연구에 사용된 HVC 캐비테이션 생성장치는 VRTX Technologies사(Schertz, TX, USA)의 VRTX-20모델(20 gpm, 2HP)을 사용하였으며, HVC 장치 내에 설치되어 있는 노즐의 보호를 위하여 HVC 유입배관에 Strainer(hole size: 2 mm)를 설치하였다.

2.2. 분석방법

HVC 공정 운전 시 유입수 및 처리수를 대상으로 Table 1과 같은 수질 항목을 분석하였다. 수중의 칼슘농도는 EDTA Titrimetric Method를 기초로 한 HACH사의 Test Kit을 사용하여 calcium hardness를 측정 한 후 CaCO_3 로 계산된 측정치를 Ca로 환산하였다. 동일 시료에 대하여 Titration 방법과 Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용하여 칼슘 농도를 각각 분석하여 Fig. 3과 같이 비교한 결과, 두 방법 간에 비교적 높은 상관성을 보였다. 따라서, 본 연구에서는 현장에서 측정이 용이한 Titration 방법으로 칼슘 농도를 분석하며, 분석결과를 주기적으로 ICP를 이용한 칼슘농도 분석치와 비교하였다.

Table 1. Analytical methods

Item	Analytical Method
pH	pH meter(Orion 720A, Thermo, USA)
Conductivity	Conductivity meter(Orion 125A+, Thermo, USA)
Total and Calcium hardness	EDTA Titrimetric Method(HACH Method 8329) ¹⁵⁾
Ca^{12}	Inductively Coupled Plasma(ICP-OES Liberty, Varian, USA)
F and other ions	Ion Chromatography(ICS-2000, Dionex, USA)
TN, TP	Continuous-Flow Wet-Chemical Analyzer (AA3, Bran+Luebbe, Germany)
Particle size distribution	Particle Analyzer(MastersizerS, Malvern Inc., UK)
COD_{Cr}	Reactor Digestion Method(HACH Method 8000) ¹⁶⁾
Alkalinity	Titration Method(Standard Methods, 2320B) ¹⁷⁾
Suspended Solids	Total Suspended Solids Dried at 103 ~ 105 °C(Standard Methods, 2540B) ¹⁷⁾

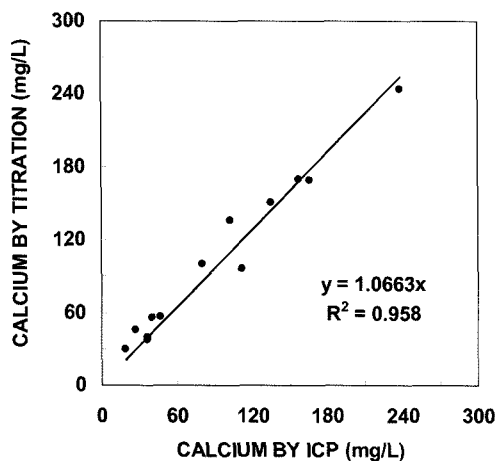


Fig. 3. Correlation of Ca data measured by EDTA Titration and ICP.

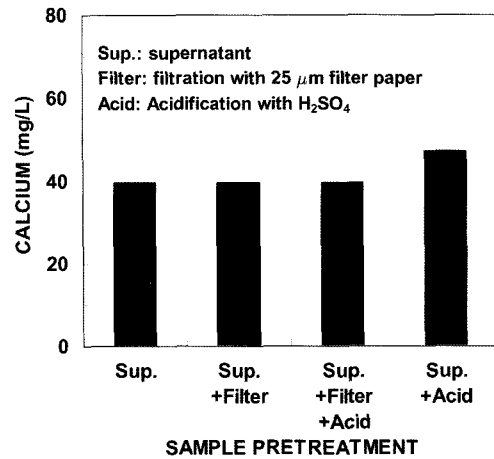


Fig. 4. Comparison of sample pretreatment methods for calcium measurement.

Fig. 4는 칼슘농도 분석 시 시료 전처리방법을 비교 실험한 결과이다. 본 연구에서는 반응조 혼합액에 응집제를 주입하지 않고 자연 침강하여 고액분리를 하였다. 따라서, 처리수에는 침전되지 않은 입경이 작은 콜로이드성 calcite가 존재하며, 이와 같은 불용성 calcite가 칼슘농도 측정에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 4에서와 같이, 침전 후 상등액을 여과한 경우와 여과하지 않은 경우 칼슘농도가 동일하였으며, 이를 통하여 시료에 calcite가 포함되어도 칼슘농도 측정에 방해되지 않음을 알았다. 또한, 상등액을 여과한 후 산처리 즉 황산(0.1 N)을 이용하여 pH를 2.5 정도로 낮추어 시료 내에 calcite를 모두 이온화 시킨 후 칼슘농도를 측정한 결과 역시 상등액을 여과한 후 산처리하지 않은 시료와 동일하였는데, 이는 상등액에 존재하는 calcite는 대부분 25 μm 이상이며, 여과 시 모두 포집되었음을 알았다. 그러나, 상등액을 산처리한 경우 시료에 포함되어 있는 calcite가 모두 이온화되어 칼슘농도가 약 20% 상승하였다. 따라서, 처리수에 포함되어 있는 총 칼슘농도를 알기 위하여 정기적으로 처리수를 산처리하여 칼슘농도를 분석하였다.

2.3. 폐수성상

일반적으로, 전자산업에서 발생하는 무기폐수인 N 폐수에는 불소가 고농도로 함유되어 있다. 따라서, 소석회를 과잉으로 주입하여 불소를 제거하고 있으며, 그 결과 처리수에는 잔류칼슘농도가 매우 높게 존재한다. 본 연구에서는 칼슘농도가 높은 N 폐수 처리수를 대상폐수로 선정하였으며, 그 성상은 Table 2와 같다. 대상폐수의 수온은 처리공정 내에서 일반적으로 24~26 °C이나, 11월 초부터 기온의 하강으로 pilot 규모 HVC 공정의 저류조를 거쳐 유입되는 유입수의 수온이 급격히 하강하였다. 유입수의 pH는 6~8로 중성을 유지하였으며, conductivity의 경우 2.5~4.9 mS/cm(평균 3.6 mS/cm)로 비교적 변동 폭이 컸다. 운전기간 동안 대상 폐수의 칼슘농도를 측정된 결과 74~359 mg/L(평균 173 mg/L)였다. 유입수 중에 함유되어 있는 총 경도(평균치) 중 99.2%는 칼슘경도(평균치)이며, 95.5%가 비탄산경도(평균치)의 형태로

존재한다. 따라서, N 폐수 처리수의 경우 칼슘을 제거하기 위하여 불가피하게 Na₂CO₃를 주입하였다. 또한, 유입수의 SS 농도는 0.5~5.0 mg/L(평균 2.6 mg/L)로 무시할 수 있을 정도로 매우 낮았다. 폐수 중 칼슘을 경제적으로 제거하기 위해서는 칼슘농도에 대한 알칼리도의 비율이 이론적으로 1.0보다 높게 유지되어야 한다.¹⁰⁾ 그러나, Alkalinity/Ca 비는 0.04~0.33 mg/mg(평균 0.13 mg/mg)로 매우 낮게 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HVC 공정 적용을 위한 Engineering 인자 도출

3.1.1. 최적 약품주입 농도

Table 2. Characteristics of feed

Item	Unit	Minimum	Maximum	Average	SD ¹⁾
Water temperature	°C	2.5	26	17.9	4.8
pH	-	6.2	8.5		
Conductivity	mS/cm	2.5	4.9	3.6	0.4
Total-hardness	mg CaCO ₃ /L	220.0	960.0	434.9	250.4
Ca-hardness	mg CaCO ₃ /L	185.0	898.0	431.3	137.4
Non carbonate-hardness	mg CaCO ₃ /L	220.0	916.3	415.3	256.1
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	22.2	111.1	49.8	14.6
Ca	mg/L	74.0	359.2	172.5	52.7
Mg	mg/L	3.13	4.94	4.035	-
F	mg/L	7.8	19.5	12.7	6.0
Cl	mg/L	413	548	480.5	-
Na	mg/L	165	287	226	-
K	mg/L	4.75	6.39	5.57	-
Fe	mg/L	<0.005	-	-	-
Mn	mg/L	0.01	0.037	0.0235	-
Ba	mg/L	<0.005	-	-	-
Sr	mg/L	0.097	0.248	0.1725	-
Al	mg/L	0.071	0.122	0.0965	-
As	mg/L	<0.005	-	-	-
Cd	mg/L	<0.005	-	-	-
Cr	mg/L	0.019	0.027	0.023	-
Cu	mg/L	<0.005	-	-	-
Pb	mg/L	<0.005	-	-	-
Zn	mg/L	0.006	0.006	0.006	-
SO ₄	mg/L	375	545	460	-
SiO ₂	mg/L	8.7	11.3	10	-
T-N	mg/L	307.0	325.5	314.2	9.9
NH ₄ -N	mg/L	192.7	205.1	198.2	6.3
NO ₃ -N	mg/L	57.6	59.2	58.4	-
T-P	mg/L	0.04	0.14	0.08	0.05
PO ₄	mg/L	ND	5.11	-	-
COD _{Cr}	mg/L	39.0	81.0	56.0	22.1
SS	mg/L	0.5	5.0	2.6	1.0

¹⁾ Standard Deviation

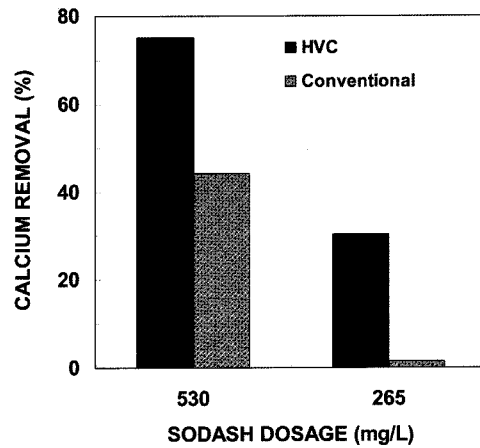


Fig. 5. Calcium removal efficiency at different sodium carbonate dosage.

전자산업에서 배출되는 무기계 N 폐수 처리수에 존재하는 칼슘은 대부분 비탄산 경도이므로, 불가피하게 소다회(Na₂CO₃)를 주입하여야 한다. 그러나, 칼슘농도가 74~359 mg/L로 높으며, 폐수량이 많은 경우 타 약품에 비하여 고가인 소다회 구입비용은 전체 폐수처리 단가를 높혀, 비경제적인 폐수처리 구조를 갖게 한다. 따라서, HVC 케비테이션 생성장치를 이용하여 calcite를 비표면적이 높은 구형화 및 미세화 시켜 반응 핵으로 공급함으로써 칼슘제거효율을 높이며, 약품소요량을 낮출 수 있다.

연속회분식 HVC 공정의 운전에 앞서, 적정 약품 주입량 및 HVC 공정의 적용효과를 알아보기 위하여, 소다회 주입량을 달리하여 회분실험을 한 결과는 Fig. 5와 같이 소다회 주입농도 530 mg/L에서 HVC 적용 시 칼슘제거효율은 75%로 기존 소다회 공정의 44%에 비하여 31% 높은 제거효율을 보였다. 실험에 사용된 유입수 칼슘농도가 242 mg/L이었으며, 유입된 칼슘 중 75%가 제거된다고 가정하였을 경우, 이론적인 소다회 농도는 481 mg/L였다. 그러나, 유입수 특성에 의하여 보다 높은 소다회를 주입해야 하였다.

전자산업 폐수의 재이용 계획 수립 시, 칼슘제거공정의 운영비용 및 R/O 공정의 antiscalant 구입비용을 고려하여 칼슘제거공정의 경제적인 칼슘 목표 수질을 60 mg/L로 설정하였으며, HVC 공정 평균 유입 칼슘농도 200 mg/L를 기준으로, 처리수 칼슘농도를 목표 수질에 맞추기 위해서 HVC 공정의 평균 제거효율을 70%로 설정하였다. 따라서, HVC 공정의 최적 소다회 주입농도는 유입수를 기준으로 530 mg/L로 결정하였다.

일반적으로, 칼슘제거효율은 pH와 깊은 관계가 있어, 반응 초기에 pH를 조정할 경우 동일 소다회 주입량에서 보다 높은 제거효율을 달성할 수 있다. HVC 공정의 유입수 pH가 6.2~8.5로 중성범위이며, 소다회를 주입하더라도 반응조 혼합액의 pH는 8.0~8.5로 소다회 주입에 의하여 생성된 alkalinity는 대부분 HCO₃⁻ 형태로 존재하게 된다. 동일 소다회 주입량에서 보다 높은 칼슘을 얻기 위해서는 보다 높은 pH 범위인 10.0~10.5 부근에서 반응이 이루어지도록 하여, HCO₃⁻ 형태로 존재하는 alkalinity를 CO₃²⁻ 형태로 전환시켜야 한다.¹⁰⁾

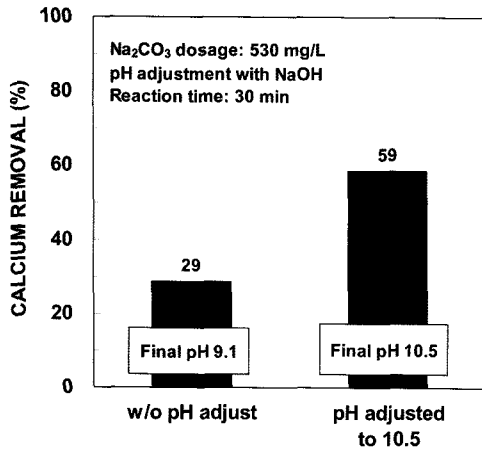


Fig. 6. Effect of pH adjustment.

다음 Fig. 6은 NaOH를 이용하여 pH를 조정하였을 경우 칼슘제거효율의 증가 경향을 보여주는 것으로, pH를 10.5로 조정하였을 경우 칼슘제거효율은 2.0배 증가하였다. 그러나, 경제성 분석 결과 NaOH 사용에 따른 추가비용이 4.3억원/년 소요됨에 따라, 본 연구에서는 NaOH를 사용하지 않고, 소다회를 과잉으로 주입하여 칼슘을 제거하기로 하였다.

3.1.2. Seed crystallization 효과

HVC 공정의 특징은 반응 핵으로 동질의 calcite seed가 HVC 캐비테이션 생성장치를 통과하면서, seed 표면에 새로이 생성된 콜로이드성 calcite가 쉽게 흡착하여 칼슘제거효율을 향상시키도록 고안된 것으로, 반응조 내의 seed농도가 칼슘제거효율에 큰 영향을 미친다. 반응조 혼합액의 SS가 모두 calcite라고 가정할 경우, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 반응조 내 calcite seed 농도가 800 mg/L 이하에서 seed 농도 증가에 따라 칼슘제거효율이 급격히 증가하는 경향이 있었다. 그러나, seed 농도가 800~1,200 mg/L에서 최대 칼슘제거효율을 보였으며, seed 농도가 1,200 mg/L 이상으로 지나치게 높을 경우 오히려 칼슘제거효율이 감소하는 경향이 있었다. 이는, 반응조 내에 calcite 농도가 높을 경우 역반응에 의하여 calcite의 이온화 반응이 진행되는 것으로 추정된다. 따라서, HVC 공정의 운전 시 반응조 혼합액의 calcite seed 농도의 적절한 관리가 필요함을 알았으며, 이에 따라 반응조 혼합액의 seed 농도는 800~1,200 mg/L를 유지하였다. 그러나, Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 간헐적으로 폐수성상이 상이한 이상폐수가 유입되는 경우 칼슘제거효율이 급격히 떨어지는 것이 관찰되었는데, 이와 같은 현상의 원인은 아직 명확히 파악되지 않았으나, 생산공정에서 발생하는 것으로 추정된다. 따라서, 목표 칼슘농도를 일정하게 유지하기 위해서는 칼슘농도를 소다회 주입펌프와 연동하는 방안에 대한 검토가 필요하다.

3.1.3. Calcite 생산량

HVC 공정에서 고효율 칼슘제거 목표를 달성하기 위해서 반응조 내 calcite seed 농도를 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 일정 농도 유지하여야 하는데, 반응조 내 calcite 농도를 일정하

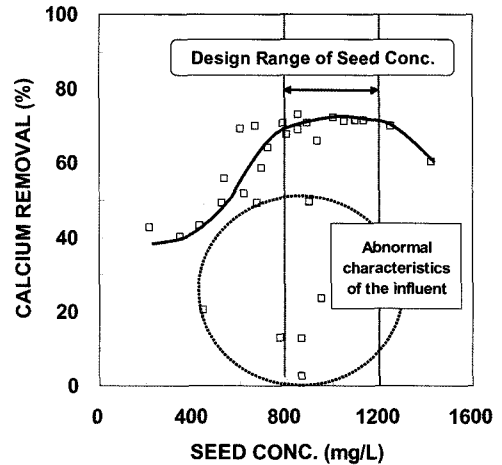


Fig. 7. Effect of seed concentration on calcium removal efficiency in reactor.

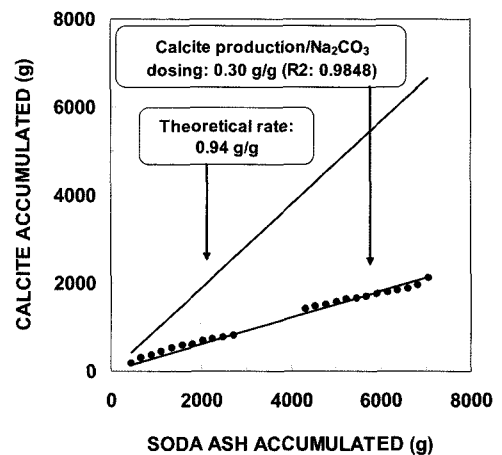


Fig. 8. Calcite production as a function of carbonate dosage.

게 유지하기 위해서는 소다회 주입량에 따른 calcite 생산량을 알아야 한다. Fig. 8은 반응조에 소다회 주입 누적량에 대한 calcite 누적량을 보여준다. 유입수 suspended solids(SS) 농도가 매우 낮아 무시하고, 반응조 내에 축적된 SS가 모두 calcite라고 가정할 경우, 소다회 주입에 따른 calcite 발생량은 0.30 gSS/gNa₂CO₃였다. 이는, 주입한 소다회가 모두 calcite로 전환되었을 경우의 이론적인 calcite 생산율인 0.94 gSS/gNa₂CO₃에 비하여 약 32%에 불과한 것으로, 주입한 소다회의 약 68%는 calcification 반응에 관여하지 않았다. 이와 같은 현상은 반응조 혼합액의 pH와 깊은 관계가 있는 것으로 추정된다.

3.1.4. HVC 캐비테이션 생성장치 통과횟수

3.1.1절에서 HVC 캐비테이션 생성장치 적용 시 동일 칼슘제거효율에서 소다회 주입량을 줄일 수 있음을 알았다. 그러나, 동일 소다회 주입량에서 반응조 혼합액의 HVC 통과횟수를 조절함에 따라 칼슘제거효율을 극대화할 수 있을 것으로 판단되어, 동일 소다회 주입량에서 HVC 장치 통과횟수에 따른 칼슘제거효율의 변화를 Fig. 9와 같이 알아보았다.

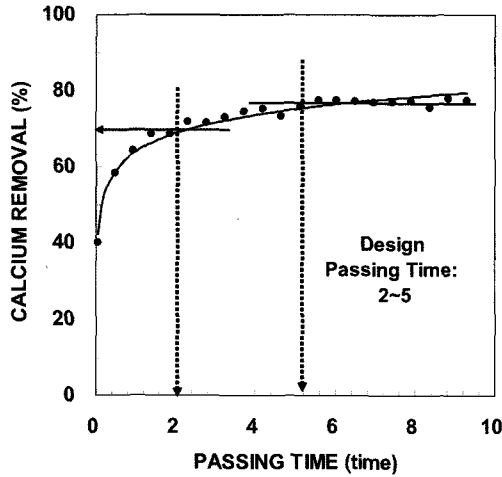


Fig. 9. Effect of passing time through HVC unit on calcium removal efficiency.

HVC 장치 통과횟수 5회까지 HVC 통과횟수가 증가 할수록 칼슘제거효율이 증가하였으나, 통과횟수 5회 이상에서는 통과횟수와 상관없이 처리효율이 일정하였다. 전자산업 폐수의 재이용을 위한 경제적인 칼슘제거효율인 70%를 달성하기 위하여 HVC 장치 통과횟수를 2회 이상 유지하여야 하며, 5회 이상 유지할 경우 비경제적이므로, HVC 장치 설계 시 통과횟수를 2~5회 범위에서 안전율을 고려하여 설계하는 것이 바람직하리라 판단된다.

3.2. 연속회분식 HVC 공정 운전

이상의 engineering 인자 도출 결과를 바탕으로 연속회분식 HVC 공정을 1일 2~3회 매뉴얼로 운전하였다. 총 82회 of batch 운전 중 정상운전으로 판단되는 48~82회(총 35회) batch 운전 자료를 이용하여 자료를 분석하였다.

HVC 공정 운전 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 처리수의 pH는 8.0~8.5로 소다회 주입에 의하여 pH가 중성범위인 유입수 보다 다소 높아졌다. 또한, 처리수 conductivity는 3.6~4.1 mS/cm(평균 3.9 mS/cm)를 보였는데, 이는 유입수 평균 conductivity 3.6 mS/cm와 거의 유사하였다.

유입수 및 유출수의 칼슘농도 변화는 Fig. 11에서 보여준다. 유입수의 변화 폭은 74~359 mg/L(평균 173 mg/L)로 매우 컸던 반면, 처리수 칼슘농도는 30~72 mg/L(평균 49 mg/L)로 비교적 안정적인 처리효율을 보였다. 또한, 유출수 시료를 황산(0.1 N)을 이용하여 pH를 2.5로 낮춰 calcite를 모두 이온화 시킨 후 칼슘농도를 측정하여 칼슘농도로 환산한 total 칼슘농도(calcite 입자 포함)는 38~72 mg/L(평균 54 mg/L)로 total Ca는 soluble Ca에 비하여 1.0~1.4 배(평균 1.2배) 높았다. 이와 같이 total Ca 농도와 soluble Ca 농도의 차이는 침전 시 응집제를 사용하지 않아 미세한 콜로이드성 calcite가 상등액에 함유되었기 때문으로 사료된다. 운전기간 동안 처리수 SS는 11~57 mg/L(평균 29.9 mg/L)를 보였는데, 이를 모두 calcite라고 가정한 후, Ca로 환산하였을 경우 4.4~22.6 mg/L(평균 12.0 mg/L)로 처리수의 total

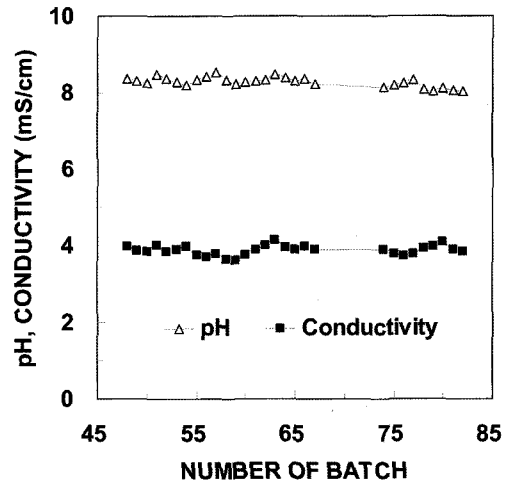


Fig. 10. Variation of pH and conductivity in effluent.

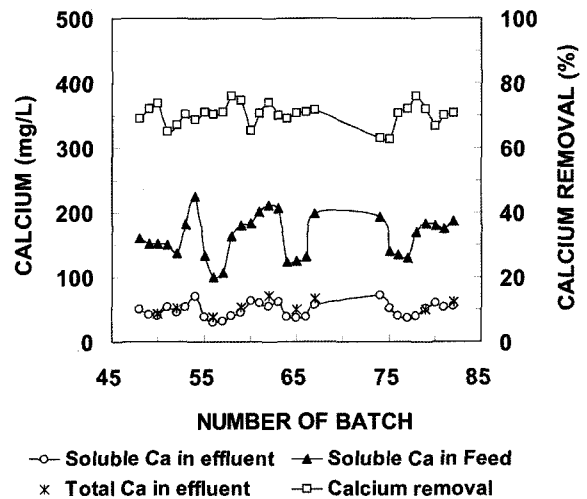


Fig. 11. Variation of calcium concentrations in feed and effluent.

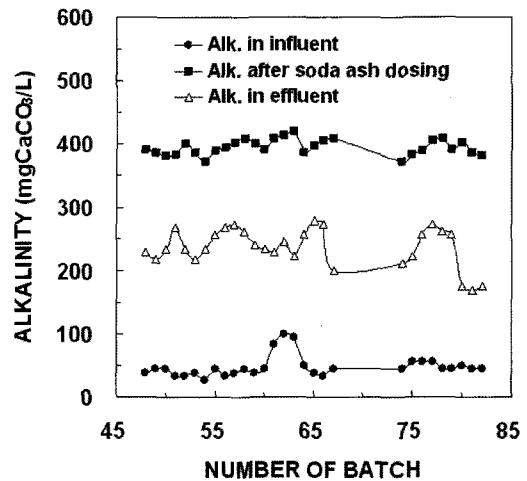


Fig. 12. Variation of alkalinities in feed and effluent.

Ca과 soluble Ca의 차이 3.7~16.7 mg/L(평균 9.3 mg/L)와 유사하였다.

Fig. 12는 유입수, 처리수, 및 소다회 주입 직후의 alkalinity를 분석한 결과이다. 유입수의 alkalinity는 27~100 mg CaCO₃/L(평균 48 mgCaCO₃/L)로 낮았으나, 소다회 주입 직후의 alkalinity는 372~419 mgCaCO₃/L(평균 395 mgCaCO₃/L)로 크게 증가하였다. 이와 같이 반응 초기의 높은 alkalinity는 유입수에 포함되어 있는 Ca 이온과 반응하여 CaCO₃를 생산하기 시작하면서, 급격히 감소하게 된다. 그러나, 처리수의 alkalinity는 169~178 mgCaCO₃/L(평균 236 mgCaCO₃/L)로 여전히 높았는데, 주입된 소다회의 60%(평균치)는 calcification 반응에 관여하지 않고, 유입수에 포함된 칼슘 이외의 다른 양이온과 결합한 것으로 추정된다. 따라서, 유입수 칼슘농도 및 칼슘제거 효율을 기준으로, 이론적인 소다회 주입농도를 계산한 결과 185~416 mg/L(평균 302 mg/L)로 실제 본 연구에서 주입한 530 mg/L에 비하여 평균 56.9%에 불과하였다. 전자산업의 무기계 폐수 처리수, 즉 본 연구의 유입수에 함유되어 있는 다양한 무기 이온에 의하여 소다회가 과잉 소요되는 것으로 판단된다.

4. 결론

전자산업 폐수의 재이용을 위한 전처리 칼슘제거공정으로 파일롯 규모 Hyperkinetic Vortex Crystallization(HVC) 공정을 칼슘농도가 높은 불소함유 폐수 처리수를 대상으로 운전하였다. HVC 공정 적용 시 기존 소다회법에 비하여 칼슘제거효율의 증가가 있었으며, 반응조 내 동질의 반응 핵인 calcite 농도가 칼슘제거효율에 큰 영향을 미침을 알았다. 또한, HVC 공정을 이용한 연속회분식 운전 결과, 유입수 칼슘농도의 변화 폭이 컸음에도 불구하고, 처리수 칼슘농도는 비교적 안정적인 처리효율을 보여주었다.

사 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project 수행기관인 수처리 선진화사업단(과제번호: I2WATERTECH 04-06)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박영춘, "반도체 세정공정 및 장치기술 동향," 반도체산업, 5~6, 51~60(2003).
2. 안봉규, 오재일, 장윤희, "제올라이트 충전 칼럼을 활용한 산업폐수 내 고농도의 칼슘이온 제거," 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, KAIST, pp. 981~983(2003).
3. Herrmann, C. C. and Klein, G., "Zeolite for Selective Calcium Removal from Blackish Water," *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 5(3), 281~293(1987).
4. DICER, "탈염처리를 위한 수처리 시스템", *DICER TechInfo Part II*, 4(1), 41~49(2005).
5. Viero, A. F., Mazzarollo, A. C. R., Wada, K., and Tessaro, I. C., "Removal of hardness and COD from retaining treated effluent by membrane process," *Desalination*, 149, 145~149(2002).
6. Kavitskaya, A., "Possibilities of the dead-end ultrafiltration in hard water treatment," *Desalination*, 168, 341~346(2004).
7. Sabate, J., Pujola, M., and Liorens, J., "Two-phases model for calcium removal from aqueous solution by polymer enhanced ultrafiltration," *J. Membrane Science*, 24(1~2), 139~152(2002).
8. 지은상, 김재우, 신대윤, "반도체 산업폐수의 재이용 기술에 관한 연구," *대한위생학회지*, 14(4), 137~142(1999).
9. Brennen, C.E, *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press, New York, p. 70(1995).
10. Sawyer, C. L., McCarty, P. L., and Parkin, C. F., *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw-Hill, Inc., Singapore, pp. 491~492(1994).
11. Kelsey, R., Koontz, D., and Wang, W., "An Innovative and alternative method for cooling water treatment", in *Proceedings of 2001 International Water Conference*, Pittsburgh, PA(2001).
12. Suslick, K. S., Mdleleni, M. M., and Ries, J. T., "Chemistry induced by hydrodynamic cavitation," *J. Am. Chem. Soc.*, 119(39), 9303~9304(1997).
13. Kalumuck, K. M., and Chahine, G. L., "The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water," in *Proceedings of FEDSM'98, 1998 ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting*, Washington, DC, pp. 1~8(1998).
14. Gravely M., Belle, B. L., and Balachandra, J., "Independent assessment of the energy savings, environmental improvements and water conservation of emerging non-chemical water treatment technologies," in *Proceedings of EPRI/PIER Advanced Cooling Strategies/ Technologies Conference*, Sacramento, CA pp. 1~15(2005).
15. HACH Company, *Manual of Digital Titrator Model 16900*, HACH Company, Loveland, CO.(2004).
16. HACH Company, *Test Manual*, HACH Company, Loveland, CO.(2004).
17. APHA, AWWA, and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, Edited by Clescerl, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., American Public Health Association, Washington, DC.(1998).