

시멘트 페이스트를 이용한 혼합 불산폐수 처리

변혜정 · 최원호 · 박주양[†]

한양대학교 토목공학과

(2007년 4월 17일 접수, 2007년 7월 24일 채택)

Treatment of Mixed Fluoride Wastewater Using Cement Paste

Hye Jung Byun · Won Ho Choi · Joo Yang Park[†]

Department of Civil Engineering, Hanyang University

ABSTRACT : Fluorine compounds are the essential chemicals for wet processes of semiconductor and LCD production line. Problems of conventional treatments for fluoride wastewater are their high operation costs and low fluoride removal capacity. In this study, cement paste containing various Ca-bearing hydrates such as portlandite, calcium silicate hydrate(CSH), and ettringite was investigated for fluoride removal. The objectives of this study are to assess the feasibility of using cement paste cured mixture of cement and water as an alternative agent for treatment of fluoride wastewater and to investigate fluoride removal capacity of the cement paste. The performance of cement paste was comparable to that of lime in the kinetic test. In column experiment where the effluent fluoride concentrations were below 0.5 mg/L. Then the leached calcium reached the maximum level of 800 mg/L. The nitrate reduced to the level of less than 10 mg/L. Nitrate in the wastewater was exchanged with interlayer sulfate of these cement hydrate LDHs. Phosphate concentration could be reduced to 10 mg/L by forming calcium phosphate. These results indicate that the cement paste generally has advantageous characteristics as an economical and viable substitute for lime to remove fluoride.

Key Words : Cement Paste, Fluoride, Fluoride Wastewater, LDHs, Ion Exchange

요약 : 불소 화합물은 반도체 및 LCD 제조공장의 식각 공정에서 사용되는 필수적인 화학물질이다. 불산폐수 처리를 위한 기존 처리 방법의 문제점은 유지비가 많이 들고, 불소 처리효율이 낮은 것이다. 이에 본 연구에서는 고효율, 저비용의 혼합 불산폐수 처리를 위하여 다량의 portlandite, calcium silicate hydrate와 ettringite 등의 칼슘 수화물을 함유하고 있는 시멘트 페이스트를 혼합 불산폐수 처리에 적용하였다. 본 연구의 목적은 시멘트와 물을 혼합하여 양생시킨 시멘트 페이스트의 실제 폐수처리 가능성을 파악하고 불산폐수 처리효율을 평가하고자 하는 것이다. 시멘트 페이스트는 회분식 실험에서 소석회에 상응하는 불소제거효율을 나타내었다. 연속식 컬럼 실험 결과, 불소 농도는 약 0.5 mg/L 이하로 안정적으로 처리되었으며, 칼슘 농도는 800 mg/L로 높게 측정되었다. 폐수 내 nitrate도 처리되었는데, 이는 시멘트 수화물 중 LDHs 계열물질의 interlayer에 존재하는 sulfate와의 이온교환으로 제거되는 것으로 판단된다. Phosphate는 다양한 칼슘화합물 생성으로 10 mg/L 이하로 감소하였다. 따라서 시멘트 페이스트는 기존 처리제인 소석회를 대체할 수 있는 경제적이고 실제 처리공정에 적용 가능한 물질로 판단된다.

주제어 : 시멘트 페이스트, 불소, 불산폐수, LDHs, 이온교환

1. 서론

불소는 지구 표면 물질의 기초 구성 성분으로, 지구 표면 구성 물질 중에서 13번째로 많은 원소이다.¹⁾ 치아 및 뼈의 건강을 향상시키는 것으로 알려져 있으나, 적정량 이상의 불소는 불소증을 유발한다. 불소증이란 불소를 과다하게 섭취 시 반상치, 골경화증, 골격기형 등의 증세를 나타내는 것으로, 세계 여러 지역에서 지하수 내 불소에 의한 불소증이 만연하고 있으며, 최근에는 산업 활동으로 인한 불소증(Industrial fluorosis) 발생 사례가 증가하고 있다.^{2,3)} 불소는 반응성이 좋아 대부분의 유기물 및 무기물과 쉽게 반응 하는 성질을 가

지고 있다. 이러한 성질을 이용하여 불산(HF)은 유리 제조업, 알루미늄 제조 공정 등 많은 분야에서 사용되고 있으며,⁴⁾ 특히 반도체 및 전자제품 생산 공정에서 기판표면에 부착된 입자를 비롯하여 금속 불순물, 유기 오염물 및 불필요한 산화 표면막 등을 깨끗하게 제거하는데 사용된다.⁵⁾ 현재 우리나라의 전자산업이 발전함에 따라 불산의 사용량도 증가하는 추세이며, 그로 인해 불산폐수의 발생량 또한 지속적으로 증가하여 이를 처리하는데 많은 비용이 요구되고 있다.^{6,7)}

지금까지 불소 제거에 관한 연구는 활발하게 진행되어 왔다. 불소 제거에 주로 사용되어진 방법은 소석회(Ca(OH)₂) 침전에 의한 fluoride(CaF₂) 침전 방법과 activated alumina 등을 이용한 흡착 방법이다. 그러나 소석회를 이용한 침전 방법은 소석회의 용해도가 낮아 약품을 과량 주입하여야 하고, 그에 따른 다량의 슬러지가 발생(이론적 발생량의 2~3배)하여 석회 투입 비용 및 슬러지 처리비 등이 문제가 되고 있다. 흡

[†] Corresponding author

E-mail: jooyoungpark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2220-0411

Fax: 02-2293-9977

착을 이용한 처리방법은 초기 설치비용 및 반응 후 흡착제의 재생 비용이 많이 소요되며, 일반적으로 10 mg/L의 저농도의 불소 제거에 적합한 방법이다.³⁾ 따라서, 고비용의 처리방법을 개선할 수 있는 안정적이고 경제적인 처리공법의 개발이 절실히 요구되고 있다.

이에 본 연구에서는 반도체 및 LCD 제조공정에서 배출되는 불산폐수 처리에 기존 처리제인 소석회를 대체하여 다량의 Ca²⁺을 함유하고 있는 시멘트 페이스트를 처리제로 적용시켜보았다. 시멘트 페이스트는 시멘트와 물의 수화반응 후 생성된 portlandite(CaH₂ · 2H₂O), C-S-H(Calcium silicate hydroxides) 및 ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)와 같은 시멘트 수화물 내 다량의 Ca²⁺ 성분에 의한 fluorite(CaF₂) 침전과 다공질의 비표면적이 넓은 구조에 의한 광범위한 흡착으로 불소 제거에 효과적일 것으로 판단된다.^{8~11)} 또한 시멘트 수화물 중 ettringite, monosulfate(3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O) 등과 같은 LDHs(Layered double hydroxides) 계열 물질에 의한 이온교환 반응으로 불소뿐만 아니라 불산폐수 내 존재하는 다량의 음이온 제거에도 긍정적인 영향을 줄 것이다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 처리제인 소석회와 시멘트 페이스트를 이용한 불산폐수 처리 비교 실험을 통해 불산폐수 처리제로써의 시멘트 페이스트의 적용 가능성 및 불소 제거효율을 평가하고, 시멘트 페이스트로 충전된 컬럼을 설치하여 연속적인 불소제거능을 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험을 위해 사용된 불산폐수는 A 회사 반도체 제조 공장의 폐수처리장에서 배출되는 불산폐수를 일정량 채취하였다. 폐수는 불소 이외에 다량의 음이온을 함유하여 불소처리 중 다른 이온에 의한 방해가 많은 혼합 불산폐수이다. 불산폐수 내 불소를 포함한 기타 이온들의 정상 및 농도는 Table 1과 같다.

시멘트 페이스트는 균질한 품질관리를 위하여 쌍용시멘트사(쌍용 포틀랜드 시멘트, 2003) (Table 2) 시멘트를 물/시멘트 비가 0.5인 공시체를 만들어 28일 양생시킨 후 체가름하여 사용하였으며, 소석회는 150 μm 이하 순도 96%의 공업용 Ca(OH)₂를 사용하였다.

Table 1. Analysis of mixed fluoride wastewater

Components	pH	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₃ -N	Ca ²⁺
Concentration (mg/L)	1.9	407.9	162.1	330.7	1151.2	520.1	195.1	39.1

Table 2. 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	1.36	0.73

* Loss on ignition

2.2. 실험 방법

실험은 시멘트 페이스트의 시간에 따른 불소 처리효율을 평가한 회분식 실험과 연속식으로 불산폐수를 처리하는 컬럼 실험으로 진행되었다. 회분식 실험은 1 L 삼각플라스크를 반응조에 150 μm 이하로 체거른 시멘트 페이스트 분말을 첨가하여 진행하였으며, silicon 마개에 pH meter와 sampling port를 연결하여 closed system을 유지하였다. 연속식 컬럼 실험은 pyrex glass 재질의 높이 400 mm, 관경 50 mm, 유효 부피 779.4 cm³인 컬럼을 제작하여 지름 1~2 mm로 체 거른 granule 타입의 시멘트 페이스트를 충전하였으며, 컬럼의 상·하단부에 밸브를 설치하여 유입·유출구로 하고, 길이 방향 100 mm 간격으로 샘플링 포트를 설치하였다(Fig. 1). 샘플링 포트는 컬럼과 같은 pyrex glass 재질을 사용하였으며, 튜빙은 teflon tube를 사용하였다. 연동식 펌프(peristaltic pump)를 통해 폐수를 상향류식으로 컬럼에 공급하였으며, 펌프 내의 튜빙은 Master Flex 사의 내경 1.6 mm 튜빙을 사용하였다. 컬럼에 충전된 시멘트 페이스트의 중량은 737.44 g이었으며, 이때 증류수를 1.0 mL/min의 유속으로 컬럼에 유입시켜 세공용적을 측정하였다. 그 결과, 충전된 시멘트 페이스트의 바닥부터 최상단까지 증류수가 차오르기까지 6시간이 소요되어 컬럼의 세공용적은 360 cm³임을 알 수 있었으며, 이 세공용적과 컬럼 내 유효부피를 측정하여 컬럼의 공극율은 0.462로 평가되었다.

2.3. 분석 방법

시료 채취 후 고속원심분리기로 5,000 rpm에서 고액분리 후 상등수를 분석하였다. 불소(F⁻)는 TISAB III 용액을 시료와 1:10의 비율로 첨가하여 전처리한 후 Fluoride Electrode (Orion 720A+, 96-09BN)으로 분석하였고, Chloride, Nitrate, Phosphate와 Sulfate 등의 음이온은 IC 전용 syringe filter(0.45 μm PVDF)로 여과 분리하여 detector(Waters, 432) 및 anion column(4.6 mm × 75 mm, Waters)이 장착된 Ion Chromatography(9100 system, Younglin Korea)을 사용하여 분석하였다.

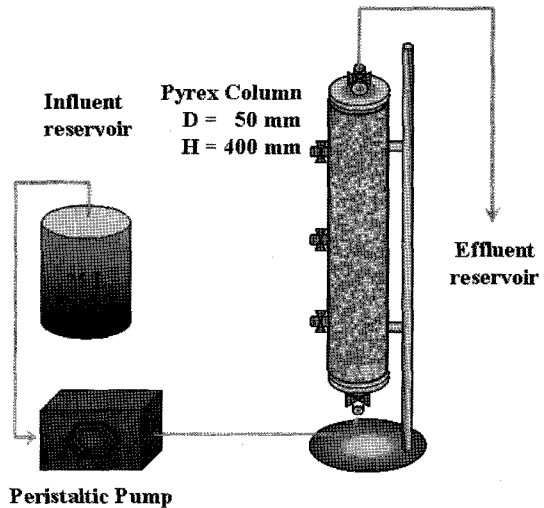


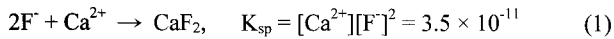
Fig. 1. Schematic diagram of the column apparatus.

다. 칼슘(Ca²⁺)은 시료를 Fluka 사의 69.5% HNO₃을 사용하여 pH 2 이하로 전처리 후 Atomic Absorption Spectrometer (Vario 6, Analytik jena Korea)로 분석하였으며, pH는 Orion 사의 685 model을 사용하여 측정하였다. Ammonia nitrogen 은 시료에 NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillow를 첨가하여 전처리한 후 DR 2010(Yuil Engineering)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험

본 연구에서는 시멘트 페이스트의 불산폐수 처리 가능성을 평가하기 위하여 기존 공정에서 사용되어 오던 소석회와 시멘트 페이스트를 이용한 불산폐수 처리시 시간별 불소 및 음이온의 농도 변화를 비교하였다. 소석회와 시멘트 페이스트는 식 (1)에 의하여 폐수 내 불소가 fluorite(CaF₂)로 침전되어 처리된다는 가정 하에, 불소 농도 대비 칼슘 2당량을 투입하였다.



실험 결과 반응은 약 1시간 이내에 평형을 유지하였으며, 소석회와 시멘트 페이스트는 각각 95%, 94%의 불소 제거율을 나타내었다. 시멘트 페이스트의 불소 제거는 시멘트와 물의 수화반응 동안 생성된 portlandite, C-S-H 및 ettringite에 의한 fluorite(CaF₂) 침전 및 흡착반응에 의한 것으로 판단된다. 초기 폐수 pH는 1.9의 강산성이었으나, 반응 후 pH는 소석회는 5.8, 시멘트 페이스트는 8.0으로 증가되었다(Fig. 2). 시멘트 페이스트의 pH가 높은 것은 시멘트 페이스트가 중성 pH를 유지하려는 높은 산중화 능력을 가지기 때문이다. 이러한 현상은 시멘트 페이스트 내의 산을 중화할 수 있는 C-H(Calcium Hydroxide), C-S-H, C-A-H(Calcium Aluminate Hydrate) 등으로 인해 발생한다.¹²⁾

Fig. 3은 시간에 따른 잔류 칼슘 농도를 나타낸 것이다. 잔류 칼슘 농도는 반응 30분 이내에 소석회와 시멘트 페이스트 내 Ca²⁺이 용출되어 급격하게 증가하나 불소 및 기타 음이온과의 반응 후 침전물의 형성으로 칼슘 농도는 낮아지며

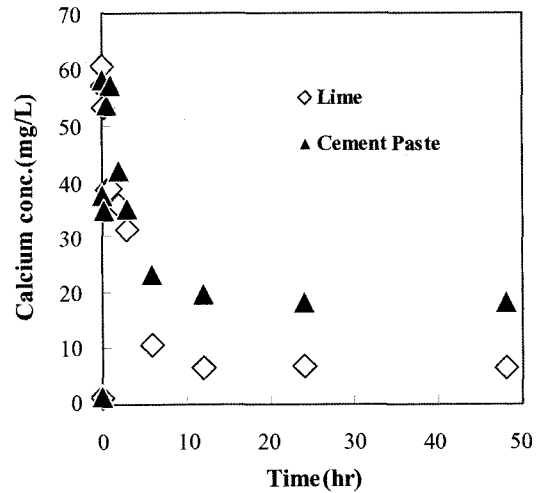


Fig. 3. Kinetic of calcium(Ca²⁺) concentration by lime(Ca(OH)₂) and cement paste.

10시간 이후에 평형상태를 유지한다. 시멘트 페이스트의 잔류 칼슘 농도가 소석회보다 높은 것은 소석회는 침전에 의한 불소 및 phosphate 제거로 칼슘 침전물 형성에 의하여 잔류 칼슘 농도가 감소하나, 시멘트 페이스트 내에는 칼슘 이외에도 Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺, K⁺ 등이 미량 존재하여 함께 반응할 뿐만 아니라 시멘트가 수화되며 생성되는 portlandite와 ettringite의 흡착 및 이온교환 등에 의하여 불소 및 기타 음이온을 처리하기 때문에 칼슘이 상대적으로 적게 소모되어 잔류 칼슘 농도가 소석회보다 높게 측정된다.

Phosphate 농도는 소석회와 시멘트 페이스트가 각각 80%, 85% 감소하였다. 10시간 이후에 평형을 유지하여 불소와 비교하여 반응시간이 오래 걸리는 것으로 확인되었다(Fig. 4). 이는 인에 비해 불소의 반응성이 매우 크기 때문이며, 인은 침전 이외에도 흡착과 관련된 반응에 참여하기 때문이다.

Phosphate 농도와 잔류 칼슘 농도의 변화를 살펴본 결과, 반응시간과 농도변화 경향이 일치하는 것을 알 수 있으며, 이에 시간에 따른 phosphate 농도 변화는 잔류 칼슘 농도의 변화와 상관관계를 가지는 것으로 판단된다. 이는 phosphate의 제거가 처리제 내 Ca²⁺과 반응하여 CaHPO₄·2H₂O, CaHPO₄, Ca₅(PO₄)₃OH, Ca₃(PO₄)₂, Ca₄H(PO₄)₃·2.5H₂O와 Ca₃(PO₄)₂

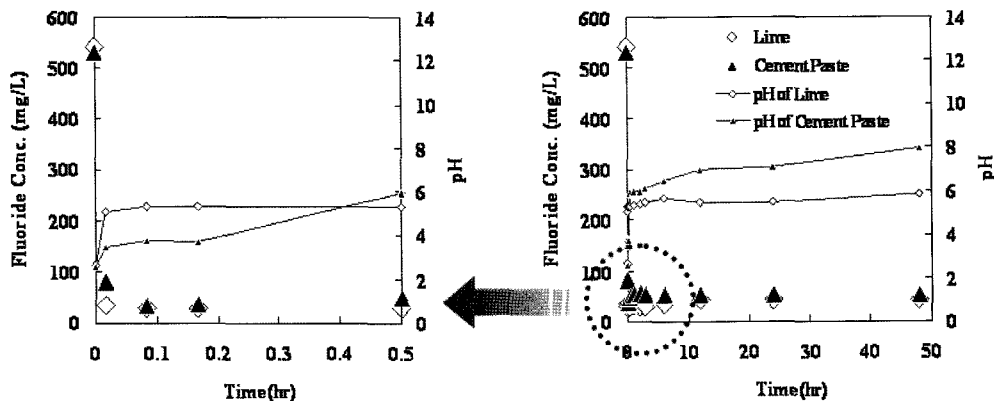


Fig. 2. Kinetic of fluoride(F⁻) removal and acid neutralization by lime(Ca(OH)₂) and cement paste.

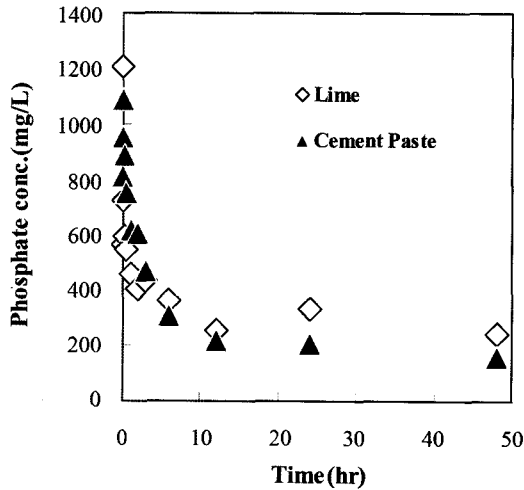


Fig. 4. Kinetic of phosphate(PO_4^{3-}) removal by lime($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and cement paste.

Table 3. Saturation Indices for minerals

Mineral	log IAP	SI*
Anhydrite	-7.832	-3.472
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (beta)	-25.069	3.851
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-45.945	1.135
CaHPO_4	-20.876	-1.601
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-20.876	-1.881
Fluorite	-10.534	-0.034
Gypsum	-7.833	-3.223
Hydroxyapatite	-29.262	15.071
Lime	16.682	-16.017
Portlandite	16.682	-6.022

* SI(Saturation Index) = $\text{Ipg IAP} - \text{log Ksp}$

등의 칼슘화합물 형성을 통한 침전에 의한 것이기 때문이다.¹³⁾ 특히, 처리수 내 음이온의 농도를 토대로하여 MINTEQ으로 모델링한 결과, phosphate를 함유한 칼슘화합물 중 Hydroxyapatite가 가장 침전물이 많이 생성된 것을 알 수 있었으며, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 및 $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 등도 다량 생성된 것으로 확인된다(Table 3).

회분식 실험 결과 시멘트 페이스트는 1시간 이내에 불소를 안정적으로 처리하였으며, 기존 처리제인 소석회와 불소 제거 효율은 유사하였고, 인산염이온의 처리 효율은 높아 혼합 불산폐수 처리제로 사용하기에 적합한 것으로 판단된다.

3.2. 연속식 실험

혼합 불산폐수에 대한 시멘트 페이스트의 연속적인 불소 제거능을 평가하기 위해서 컬럼 실험을 진행하였다. 실험에 사용한 불산폐수의 초기 불소 농도는 407.9 mg/L에 pH는 1.9로 강한 산성을 나타내었다. 유속은 peristaltic pump를 사용하여 초기에 1 mL/min으로 일정하게 주입하였으며, 이때 1 pore volume은 6 hr으로 측정되었다. 100 pore volume의 폐수가 흐른 후에는 유속의 변화에 따른 농도 변화를 보기 위하여 유속을 2 mL/min으로 증가시켰다.

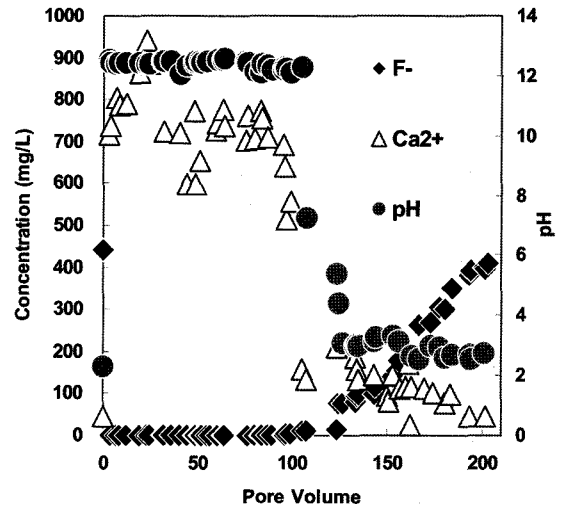


Fig. 5. Fluoride(F) breakthrough curves for cement paste system.

컬럼 실험 수행 결과 불소, 칼슘 및 pH의 breakthrough curve를 Fig. 5에 나타내었다.

실험결과 불소 농도는 초기 407.9 mg/L에서 약 120 pore volume까지 0.5 mg/L 이하의 저농도로 처리 가능하였으며 불소 배출허용기준($< 15 \text{ mg/L}$)¹⁴⁾ 뿐만 아니라 먹는 물 수질 기준($< 1.5 \text{ mg/L}$)¹⁵⁾을 만족하였다. 120 pore volume까지의 단위 시멘트당 불소 제거율은 약 0.223 g F로 기존 처리제인 alum의 0.026 g F/alum 1 g 보다 약 8배 이상, gas concrete의 0.0029 g F/gas concrete 1 g¹⁶⁾보다 약 77배 높게 평가된다. 잔류 칼슘 농도는 약 120 pore volume까지 700 mg/L 이상으로 안정적으로 제공되어져 불소를 0.5 mg/L 이하의 저농도로 처리하였으며, 120 pore volume 이후에 시멘트 페이스트 내에서 용해 가능한 Ca^{2+} 가 모두 소모되어 fluorite(CaF_2) 침전을 형성하지 못하여 불소 처리 효율이 점차 감소하였다. 이에 시멘트 페이스트에서 일정 농도 이상의 안정적인 Ca^{2+} 를 공급할 때에 효과적인 불산폐수 처리가 가능한 것으로 판단된다.

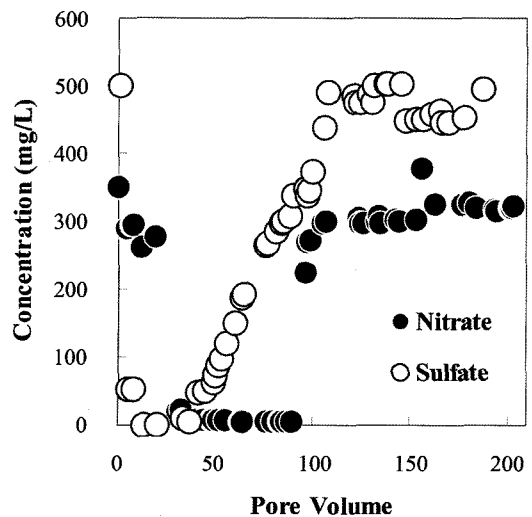


Fig. 6. Nitrate(NO_3^-) and sulfate(SO_4^{2-}) concentrations of column effluent.

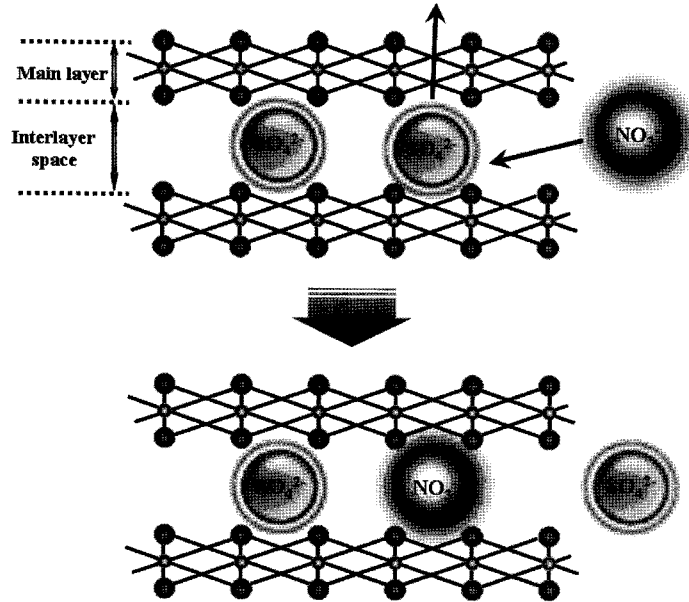


Fig. 7. Ion exchange of nitrate in fluoride wastewater and interlayer sulfate of cement hydrate LDHs.

Fig. 6은 시멘트 페이스트로 충전된 컬럼을 통과한 불산폐수의 nitrate 농도와 sulfate 농도를 나타낸 것이다.

Nitrate는 수계에 배출되었을 때 환원 등의 반응으로 인하여 광범위한 위험요소가 될 수 있는 성분으로 처리가 필수적인 성분이다. 그러나 기존의 불산폐수 처리 방법에서는 불소와 동시에 처리가 어려워 nitrate 제거를 위한 2차 생물학적 처리공정이 추가되는 문제점을 가지고 있었다. 불산폐수 내 330.7 mg/L 농도의 nitrate는 약 30 pore volume의 폐수가 흐른 이후에 급속히 제거되어 10 mg/L 이하로 처리되었다. 또한, nitrate의 농도가 감소함에 따라 sulfate의 농도는 증가하였으며, 이는 nitrate와 sulfate의 이온교환에 의한 것으로 평가된다. 시멘트 페이스트는 수화되는 과정에서 LDHs 계열의 광물인 ettringite, monosulfate 등의 시멘트 수화물을 생성하게 되는데 LDHs 계열의 광물은 음이온 및 중금속에 대하여 효과적인 이온교환 능력 및 흡착 능력이 있는 것으로 알려져 있다.^{8,11)} 따라서 nitrate의 제거는 시멘트 수화물 중 LDHs 계열 물질 내 interlayer에 존재하는 음이온인 sulfate와 불산폐수 내 nitrate가 이온 교환함으로써 일어난다(Fig. 7). 처리수의 sulfate 농도가 nitrate가 감소하는 시점부터 지속적으로 증가한 것은 이와 같은 이유 때문으로 판단된다.

Sulfate의 농도는 초기 농도 520.1 mg/L에서 10 mg/L 이하로 제거되었으며 이는 시멘트 페이스트 내의 Ca²⁺와 반응해 gypsum(CaSO₄ · 2H₂O) 등의 생성에 의한 것으로 판단된다. Sulfate의 농도는 약 30 pore volume 에서부터 nitrate와의 이온교환에 의하여 점차 증가하였다.

Fig. 8은 시멘트 페이스트 컬럼 통과 후 phosphate의 농도 변화이다. 초기 phosphate 농도는 1,151.2 mg/L이었으나 처리 후에는 10 mg/L 이하로 안정적으로 처리되어졌으며 100 pore volume 이후부터 점차적으로 증가하였다. Phosphate는 회분식 실험에서와 같이 다양한 칼슘화합물에 의하여 제거된 것으로 판단된다. 그 외에, chloride와 ammonia nitrogen의 농

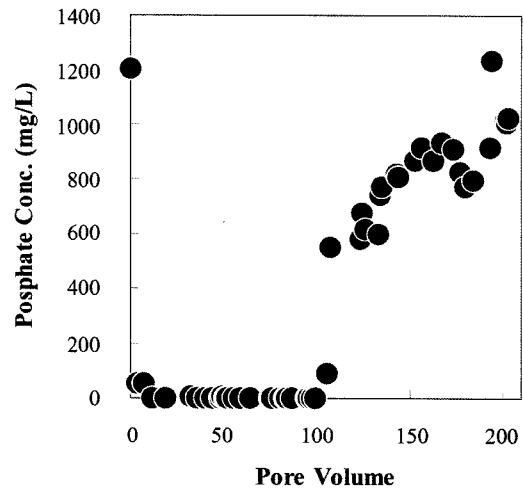


Fig. 8. Phosphate(PO₄³⁻) concentration of column effluent.

도 변화도 살펴보았으나, chloride는 농도의 변화가 없었으며 ammonia nitrogen의 농도는 증가하는 것으로 보이나, 그 값이 일정하지 않고 농도변화 범위가 작아서 특정한 경향은 없는 것을 알 수 있었다.

연속식 실험 결과 시멘트 페이스트는 불산폐수 내 불소와 다량의 음이온을 효과적으로 처리하였다. 또한, 실험에 사용한 시멘트 페이스트는 건설폐기물인 폐콘크리트로 대체하여 사용 가능하기 때문에 기존 처리방법보다 경제적인 처리가 가능할 것이다. 따라서 시멘트 페이스트를 이용한 불산폐수 처리공정은 고효율의 경제적이고 친환경적인 처리 시스템으로 실제 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 시멘트 수화반응 동안 생성된 다량의 시멘트 수화물을 함유하고 있는 시멘트 페이스트를 이용하여 혼

합 불산폐수를 처리함으로써, 실제 불산폐수 처리 가능성을 파악하고 불산폐수 처리 효율을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

시멘트 페이스트의 시간에 따른 불산폐수 처리 효율을 기존 처리제인 소석회와 비교한 결과, 불소 제거 효율은 시멘트 페이스트 94%, 소석회 95%, phosphate 제거율은 각각 85%, 80%로 측정되어 시멘트 페이스트는 소석회를 대체하여 불산폐수 처리제로 사용하기에 적합한 것으로 확인되었다.

연속식 실험 결과, pH는 초기 1.9에서 pH 12.5로 상승하였으며, 이때의 불소 농도는 0.5 mg/L 이하로 안정적으로 감소됨을 확인하였다. 이는 시멘트 페이스트 내 시멘트 수화물에서 용출된 Ca^{2+} 이 약 800 mg/L 이상으로 안정적으로 공급되어 fluorite(CaF_2)을 형성하여 침전하기 때문이며, phosphate도 Ca^{2+} 와 반응하여 다양한 칼슘화합물을 형성하기 때문에 90% 이상의 높은 제거효율을 보였다. Nitrate는 시멘트 수화물 중 ettringite, monosulfate와 같은 LDHs 계열 물질의 interlayer에 존재하는 sulfate와 불산폐수 내 nitrate가 이온 교환되어 후속 처리 공정 없이 불소와 동시에 처리되었다. 또한 sulfate의 농도는 초기에 Ca^{2+} 와 반응하여 칼슘화합물 생성으로 감소하나, nitrate와의 이온교환 반응으로 점차 증가하였다.

따라서 시멘트 페이스트를 이용한 불산폐수 처리 시스템은 후속 nitrate의 생물학적 처리공정이 불필요할 뿐만 아니라 불소 및 다른 오염물질을 동시에 안정적으로 처리할 수 있어 매우 경제적인 고효율의 친환경적인 처리 공법으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project 수행기관인 수처리 선진화사업단(과제번호: I2WATERTECH 04-6)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Smith, F. A., "Overview of fluoride in every life," In Fluorides; effects on vegetation, animals and humans, Shupe J. L., Peterson H. B., Leone N. C., Eds., Pargon Press: Salt Lake City(1983).
- Wang, Y. and Reardon, E. J., "Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water," *Appl. Geochem.*, **16**(5), 531~539(2001).
- Reardon, E. J. and Wang, Y., "A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(15), 3247~3253(2000).
- Yang, M., Hashimoto, T., Hoshi, N., and Myoga, H., "Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite," *Water Res.*, **33**(16), 3395~3402(1999).
- Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N., and Elmidaoui, A., "Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis," *Desalination*, **120**(3), 263~271(1998).
- Zabban, X. and Jewett, H. W., "The treatment of fluoride wastes," Proceedings of the Purdue Industrial Waste Conference, pp. 706~715(1967).
- Benefield, L. D., Judkins, J. H., and Weand, B. L., "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment," Prentice-Hall International, London, pp. 405~406(1982).
- Park, J. Y., Kang, W. H., and Hwang, I. S., "Hexavalent chromium uptake and release in cement paste," *Environ. Eng.*, **23**(1), 130~137(2005).
- Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., and Roy, D. M., "Ettringite and C-S-H portland Cement phase for waste ion immobilization : a review," *Waste Manage.*, **16**(4), 295~303(1996).
- Glasser, F. P., "Chemistry of Cement-Solidified Waste Forms," In Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms, Roger D. Spence ed., Lewis Publishers, FL.: Boca Raton, 1(1993).
- Hansen, H. C. B., Guldborg, S., Erbs, M., and Koch, C. B., "Kinetics of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio," *Appl. Clay Sci.*, **18**(1-2), 81~91(2001).
- Kang, W. H., Kim, E. I., and Park, J. Y., "Fluoride removal capacity of cement paste," *Desalination*, **202**(1-3), 38~44(2007).
- Maurer, M. and Boller, M., "Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal," *Water Sci. Technol.*, **39**(1), 147~163(1999).
- 환경부, 수질환경보전시행규칙 [별표5](2001).
- 환경부, 먹는 물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙 [별표 1](2000).
- Oguz, E., "Adsorption of fluoride on gas concrete materials," *J. Hazard. Mater.*, **B117**, 227~233(2005).