

## 유동상 반응기를 이용한 반도체 폐수 내 불소 처리 시 CaF<sub>2</sub> 주입량, pH 및 처리수 재순환의 영향

### Effects of CaF<sub>2</sub> dosage, pH and Treated Water Recirculation on Fluoride Removal in Treating Semiconductor Wastewater with Fluidized bed Reactor (FBR)

안명기 · 김진식 · 김금용 · 류홍덕 · 이상일<sup>†</sup>

Myeong Ki An · Jin Sik Kim · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu · Sang-Il Lee<sup>†</sup>

충북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2010년 3월 4일 접수, 2010년 6월 4일 채택)

**ABSTRACT** : The optimum condition for fluoride removal, water content reduction, and CaF<sub>2</sub> purity was determined in treating semiconductor waste water in which ammonia nitrogen, phosphorus, and fluoride are existed simultaneously using a fluidized bed reactor. Effects of pH, seed dosage, and recirculation of treated water were investigated through lab-scale experiments. Considering fluoride removal, sludge purity, and water content, that pH 5 and seed dose of 150 g were found to be optimum. Correspondingly, removal of fluoride and phosphate (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P) was 94.24% and 8.97%, respectively, with water content ratio of 12.94%. Increase in an amount of seed dosage not only enhance fluoride removal efficiency, but also buffer fluoride removal-reducing effect due to the variation of recirculation ratio of treated water and pH.

**Key Words** : Fluidized Bed Reactor, Calcium Fluoride, Fluoride Removal, Semiconductor Wastewater, Water Content, Seed Dose

**요약** : 본 연구에서는 유동상 반응기를 이용하여 고농도의 질소, 인 및 불소가 동시에 존재하는 반도체 폐수 내 불소 처리 시 불소 제거효율 향상, 함수율 저감 및 생성 슬러지(CaF<sub>2</sub>)의 순도 향상을 꾀하고자 하였다. 이를 위해 pH 및 seed 주입량, 유출수의 순환여부에 따른 영향을 살펴본 결과 유출수 재순환 시 불소제거효율, 슬러지 순도 및 함수율을 모두 고려할 경우 최적의 pH는 5, seed 주입량은 150 g으로 관찰되었다. 이때의 불소 및 인 제거효율은 94.24 및 8.97%로 나타났고, 함수율은 12.94%로 확인되었다. Seed 주입량의 증가는 불소제거효율을 증가시킬 뿐만 아니라 유출수 재순환 및 pH 변동에 따른 불소 제거효율 감소도 억제시키는 것으로 나타났다.

**주제어** : 유동상 반응기, 불화칼슘, 불소 제거, 반도체 폐수, 함수율, Seed 주입량

## 1. 서론

반도체 산업은 수출주도형의 주요 국가 기간산업으로 국가 경쟁력 면에서 중추적인 역할을 하고 있다. 그러나 반도체 제조 공정에서는 수많은 종류의 독성 가스와 화공약품 및 다량의 용수가 사용되어 다량의 폐수 및 폐기물이 발생한다. 특히 불소는 화학적 반응에 의해 박막을 식각하는 습식 식각 공정에서 배출되며 불소 단독으로 배출되는 경우는 극히 드물고, 고농도의 질산염, 인산염, Br, Si, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등과 일부 유기물도 함께 계통적으로 배출되어진다.<sup>1~2)</sup>

불소 함유 폐수의 처리는 목적물질의 농도를 신속히 저감시킬 수 있으며 공정의 경제성이 높은 응집침전법이 많이 사

용되어왔다.<sup>3)</sup> 이 방법은 칼슘(Ca<sup>2+</sup>)을 첨가해 불화칼슘을 생성시키고, 여기에 무기 응집제와 고분자 응집제를 함께 첨가하여 플록을 형성시켜 침전 처리하는 방법이다. 그러나 응집 침전법으로 불소를 저 농도로 처리하기 위해서는 응집제 사용량이 증가하고, 처리 후 생성되는 슬러지가 많고 침전조의 선속도(LV)가 낮아 장치가 대형화되기 때문에 시설면적이 큰 단점이 있다. 또한 생성된 슬러지는 무기응집제(철, 알루미늄 등)와 원수에 함유된 불소물(실리카, 중금속, 인 등)로 인해 수분 함량이 높고, 불산 제조의 원료인 형석(주성분: CaF<sub>2</sub>)을 대신하는 원료로의 회수 및 재이용이 어렵다.<sup>4~7)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위해 제안된 방법이 불화칼슘 결정화 방법이다.

<sup>†</sup>Corresponding author : E-mail : gatorlee@chungbuk.ac.kr TEL: 043-261-2469 FAX: 043-272-2469

불화칼슘 결정화 방법은 미세입자의 생성을 억제하고, 불화칼슘을 seed 표면에 정석시켜 입상결정(pellet)으로 성장시켜 처리하는 방법이다. 이 방법은 불화칼슘 결정 생성을 촉진 시키고 결정 크기를 증가시켜 고액 분리가 잘된다고 알려져 있다.<sup>8)</sup>

불화칼슘 결정화 방법 중 Fluidized Bed Reactor(이하: FBR)를 이용하는 방법이 있다. 주입 seed (CaCO<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 등)<sup>9)</sup>를 유동시켜 처리 하는 FBR은 급속혼화에 의해 불화칼슘 일부가 다시 분리되는 부정적 효과를<sup>10)</sup> 막을 수 있을 뿐만 아니라 불소가 seed에 자체 흡착 및 결정화 되면서 생성 슬러지(CaF<sub>2</sub>)의 순도 향상 및 함수를 저감도 도모할 수 있는 장점이 있다.<sup>11~12)</sup> 하지만 seed로 CaCO<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 를 사용할 경우 생성된 슬러지는 성장한 pellet 내부에 불화칼슘(CaF<sub>2</sub>)이 아닌 초기 주입된 seed가 존재하므로 처리 후 생성된 슬러지를 재이용 및 재활용 할 경우 불순물로 인한 문제를 야기 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 불화칼슘 결정화의 원리를 이용한 FBR를 사용하여 반도체 폐수 내 불소를 처리 할 경우 불소 제거효율 향상, 함수를 저감 및 슬러지의 순도 향상을 목표로 하였다. 이를 위해 seed로써 불화칼슘을 주입하여 pH 및 seed 주입량의 변화와 유출수의 순환여부에 따른 효율 변화를 관찰함으로써 고농도의 질산염, 인산염, 불산 및 유기물이 존재하는 반도체 폐수 내 불소를 단독 처리하고 발생하는 슬러지를 재이용 할 수 있는 방안을 강구하고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 폐수 성상

본 연구에 사용된 폐수의 성상은 Table 1과 같다. pH는 2.75, 불소(F<sup>-</sup>)의 농도는 평균 308.53 mg/L이고, 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P)의 농도는 평균 354.14 mg/L, 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)는 134.47 mg/L로 나타났다. 연구 대상 폐수는 고농도의 질소, 인 및 불소를 함유한 폐수로 관찰되었으며,

Table 1. Characteristics of raw semiconductor wastewater

Component	Concentration(mg/L)		
	Average	Max.	Min.
F <sup>-</sup>	308.53	340.77	266.52
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	354.14	394.56	287.69
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	134.47	146.7	118.84
pH	2.75	2.8	2.7

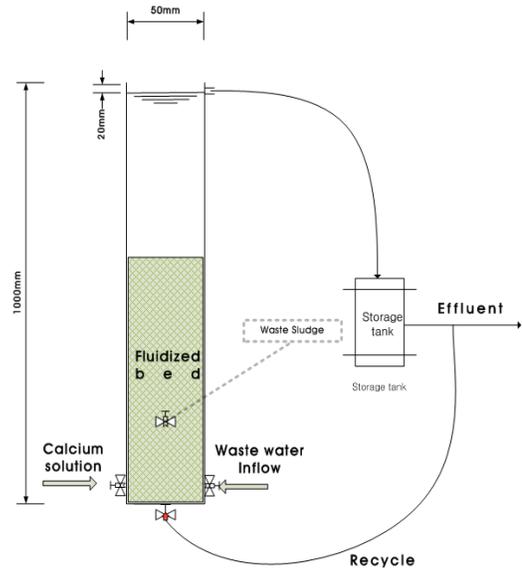


Fig. 1. Schematic representation of the fluidized bed reactor.

본 연구에 사용된 모든 폐수는 H 사로부터 공급받아 사용하였다.

#### 2.1.2. 실험 장치(FBR)

불소처리를 위한 모든 실험은 Fig. 1에 도시한 장치를 사용하여 실험하였다. FBR의 외경은 50 mm이고 높이는 1000 mm이다. 유출되는 지점은 FBR 상부에서 20 mm 아랫부분의 유출 지점을 통해 자연 유하에 의해 배출하였다. 유입수 및 칼슘 주입은 하부에서 15~30 mm 위치에 설치하였고, 슬러지 인발은 fluidized bed가 충분히 이루어지고 있는 하부의 55~75 mm 지점에 설치된 밸브를 통하여 인발하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. pH 및 Seed 주입량 변화에 따른 영향

pH 및 seed 주입량의 변화에 따른 영향을 관찰하기 위하여 원수의 초기 pH 및 온도를 측정하였다. pH는 주입 원수를 2.5 N NaOH 및 1 N HCl을 사용하여 4.0, 4.5, 5.0 및 5.5로 조절하여 대상 폐수를 21.7 mL/min 으로 유입 하였다. 칼슘은 CaCl<sub>2</sub>(Calcium chloride)를 사용하여 각 pH 조건마다 1.0 [Ca<sup>2+</sup>]/[F<sup>-</sup>] (mol/mol)로 맞추어 2.17 mL/min 으로 주입하였다. 해당 주입물 농도는 실험 전 원수의 불소 농도를 분석하여 몰비에 맞게 사용하였고, pH 및 Ca<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup> 몰비는 사전연구에서 결정된 값을 이용하였다.<sup>13)</sup> Seed는 분석화학용 불화칼슘을 사용하여 각각의 pH 조건마다 0, 50, 100, 150 및 200 g 주입 하였고, 원수 주입 1 hr 경과 후 FBR을 통과한 유출수를 31~55 mL/min으로 순환시켜

fluidized bed를 형성시켰다. 2 hr 이후부터 배출되는 유출수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 암모니아성 질소, 인 및 불소를 분석하였다. 이와 같은 방법으로 매 시간마다 유출수를 채취하였고, 유입시작 후 4 hr이 경과했을 때 슬러지를 인발하여 함수율을 측정하였다. 이와 동일한 방법으로 각 pH 조건마다 실험을 반복 진행하여 pH 및 seed 주입량 변화에 따른 효율을 비교·분석 하였다. 시험에 사용된 pH meter (InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 calibration한 후 사용하였다.

2.2.2. 유출수 비순환시 seed 주입량의 변화에 따른 영향

유출수의 비순환시 seed 주입량의 변화가 미치는 영향을 살펴보기 위해서 2.2.1에서 도출된 최적의 pH 조건을 이용하였다. pH 4.5 및 5.0에서 seed로써 분석화학용 불화칼슘을 사용하여 각각의 pH 조건마다 0, 100, 200, 300, 400 및 500 g을 주입한 후 2.2.1과 동일한 방법으로 실험하였다. 다만, 원수 주입 1 hr 경과 후 시행해 주던 순환은 하지 않았다.

2.3. 분석 방법

불소를 포함한 이온 분석은 Ion chromatograph(DX-80, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였다. 음이온 분리는 IonPac AG4A-SC(50 mm x 4 mm) guard column과 IonPacAG4A -SC(250 mm x 4 mm) Analytical column을 사용하였다. Eluent 성상은 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>으로 하였으며 2 mL/min 로 공급하였다. 양이온 eluent는 20 mM Methane sulfonic acid로 제조하여 1 mL/min 유량으로 공급하였다. 정인산은 Standard Method (APHA, 2005)에 준하여 Ascorbic Acid Method법에 의하여 분석하였다. 함수율은 폐기물 공정 시험법의 수분 및 고형물 시험법에 의해 측정하였으며 함수율 계산은 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{\text{수분의 무게}}{\text{항습시료의 무게}} \times 100 = \frac{(W_2 - W_3)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (1)$$

W<sub>1</sub> = Sludge 여과 전의 증발접시와 유리섬유 여지의 항량 무게(mg)

W<sub>2</sub> = Sludge 여과 후의 증발접시와 유리섬유 여지 무게(mg)

W<sub>3</sub> = W<sub>2</sub>의 항습시료를 105-110 °C의 건조기 안에서 4시간 건조시킨 다음 황산 데시케이터 안에 넣어 방냉 후 항량 무게(mg)

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 반도체 폐수 내 불소를 fluidized bed reactor(FBR)를 이용하여 처리할 경우 pH 및 seed 주입량 증가에 따른 불소 및 인 제거효율과 함수율에 미치는 영향을 등고선 그래프를 이용하여 살펴보고, 유출수의 순환 여부와 seed 주입량에 따른 영향을 비교·분석 하였다.

3.1. pH 및 Seed 주입량 변화에 따른 영향

Fig. 2는 pH 및 seed 주입량 증가에 따른 불소제거 효율을 나타낸 것이다. 대체로 실험 범위에서의 결과를 볼 때, seed 물질이 증가하고 pH가 증가할수록 불소제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 특히 불소제거 효율은 pH 5 및 seed 물질 주입량 100 g을 기준으로 경향이 나뉘어 관찰되었다. pH 5 이하에서는 pH 및 seed 물질 주입 증가에 따라 불소 제거효율이 증가하였다. 일반적으로 폐수 중에 포함된 불소 제거 시 수중의 불소 형태는 pH의 영향을 많이 받으며<sup>14~15)</sup> pH 4를 기준으로 pH 4 이하의 범위에서는 대부분의 불소가 수소이온과 결합하여 HF형태로 존재하며, pH4 이상에서는 불소 이온으로 해리되기 시작하여 pH)6 조건에서는 거의 전부 이온 형태로 전환된다.<sup>3)</sup> 또한 불소 제거 시 seed 를 주입하면 반응의 촉진 및 불화칼슘 자체 흡착에 의해 불소제거효율이 증가한다.<sup>16~17)</sup> 본 연구에서도 같은 양의 seed 주입 시 pH 증가에 따라 불소 이온으로의 해리가 증가하여 불소 제거효율이 증가하였고, 동일한 pH 조건에서는 seed 의 주입 증가에 따라 반응의 촉진 및 불화칼슘 자체 흡착에 의해 불소제거효율이 증가한 것으로 사료된다. 반면에 pH 5 및 seed 주입량이 100 g 이상일 때는 pH 및 seed 주입이 증

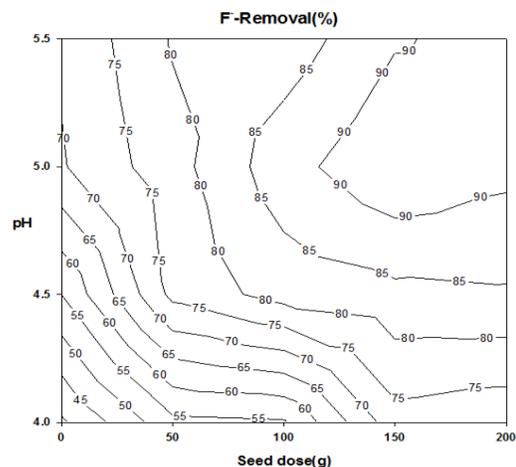


Fig. 2. Effects of pH and seed dose(using the CaF<sub>2</sub> as a seed material) on fluoride removal.

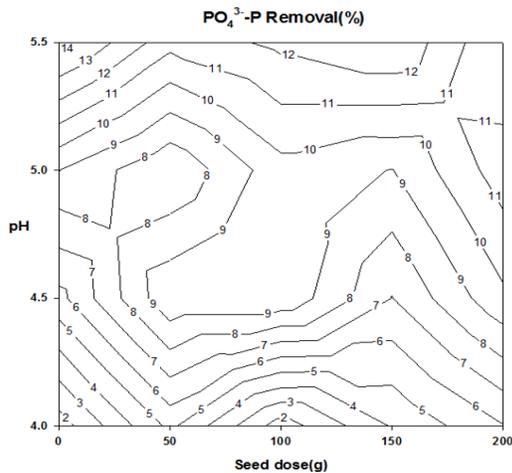


Fig. 3. Effects of pH and seed dose(using the CaF<sub>2</sub> as a seed material) on phosphorus removal.

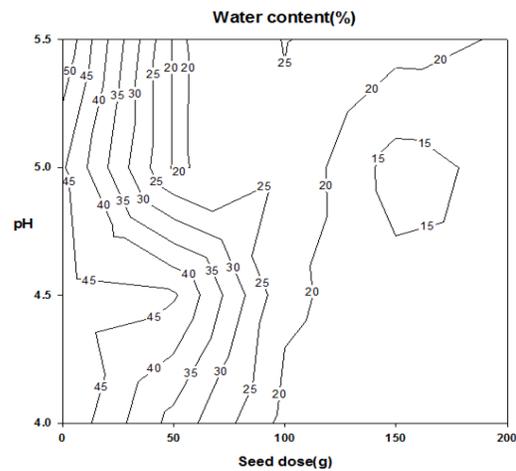


Fig. 4. Effects of pH and seed dose(using the CaF<sub>2</sub> as a seed material) on water content.

가 하여도 일정한 불소 제거 효율을 나타냈다. Seed 주입량이 증가하면 불화칼슘 표면에 흡착되어지는 불소 농도는 증가한다.<sup>10)</sup> 이와 반대로 pH가 증가하면 불화칼슘 표면 흡착 에너지는 감소하기 때문에<sup>14,18)</sup> pH 5 및 seed 주입량이 100 g 이상일 때는 seed 주입 및 pH 증가에 따라 흡착의 상쇄효과가 일어나 불소제거효율이 일정하게 유지된 것으로 사료된다.

Fig. 3은 pH 및 seed 주입량 증가에 따른 인 제거효율을 나타낸 것이다. pH가 증가할수록 인 제거 효율은 증가하였으며, seed 주입량이 증가할수록 미세하게 인 제거 효율은 감소하였다. 인이 불소와 함께 폐수 중에 공존할 경우 주입된 칼슘의 일부가 인의 침전 및 불소와 인의 복합 침전 형성에 소모되기 때문에<sup>9)</sup> pH가 증가하면서 해리되어지는 인도 증가하여 불소 반응 후 잔존하는 칼슘과 반응이 일어나 제거 효율이 증가한 것으로 사료된다. 또한 seed 주입량이 증가하면 칼슘과 불소가 더 많이 반응하게 되므로 상대적으로 인과 반응하는 칼슘이 줄어들어 seed 주입량이 증가하면 인 제거 효율이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 pH 및 seed 주입량 증가에 따른 함수율을 나타낸 것이다. 초기 seed를 주입을 하지 않은 경우에서부터 100 g까지는 pH 및 seed 주입이 증가할수록 함수율이 낮게 나타났다. 그리고 seed 주입량이 100 g 이상일 때는 pH 및 seed 주입이 증가하여도 함수율이 일정하게 관찰되었다. pH 5 및 seed 주입량 150 g에서는 전 실험 조건 중 가장 낮은 함수율이 확인되었다. 앞에서 언급했듯이 seed 주입은 불화칼슘 결정화 반응의 촉진 및 불화칼슘 자체 흡착에 의해 불소제거효율의 증가를 가져온다. 또한 고액분리가 효율적으로 증가하

기 때문에 pH 및 seed 주입량이 증가하면 불화칼슘 결정이 성장하여 비표면적이 작아지고 입자의 수분 보유능력은 감소되어 함수율이 낮게 나타난 것으로 사료된다. Seed 주입량이 100 g 이상일 때는 pH가 증가하면서 불화칼슘 표면 흡착에너지는 감소하고<sup>14,18)</sup> seed 주입 증가로 불화칼슘 자체 흡착은 증가하여<sup>10,16~17)</sup> 불화칼슘 결정성장이 일정하게 유지되어 함수율이 일정하게 관찰된 것으로 판단된다.

불화칼슘 형성 반응은 속도제한 단계가 결정성장 단계가 아니라 핵생성 단계이며 형성된 불화칼슘은 매우 미세한 입자로서 침전속도가 느린 특징을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 또한 불소 함유 폐수에 인이 미량이라도 공존하면 불화칼슘 결정성장에 현저한 영향을 미친다고 보고되었다.<sup>19)</sup> FBR을 불화칼슘 결정화의 원리를 이용하여 불소를 처리할 경우 이와 같은 문제점을 해결할 수 있으며, 이때 최적의 pH는 5, seed 주입량은 150 g으로 관찰되었다. 위의 조건에서의 불소 제거효율 및 인 제거효율은 94.24 및 8.97%로 나타났고, 함수율은 12.94%로 확인되었다.

### 3.2. 유출수 순환 유무 및 seed 주입량의 변화에 따른 영향

pH 4.5 및 5.0의 조건에서 FBR을 이용하여 seed 주입량만을 증가시켰을 때, 유출수의 순환 여부에 따른 불소 및 인 제거효율을 비교 평가 하였다. pH 4.5 및 5.0은 3.1의 결과에서 불소제거효율은 높고 인 제거효율 및 함수율이 낮게 관찰되었을 때의 pH를 선택하여 실험하였다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 pH 4.5 및 5.0에서 seed 주입량의 증가와 유출수의 순환여부에 따른 불소 및 인 제거효율을 나타

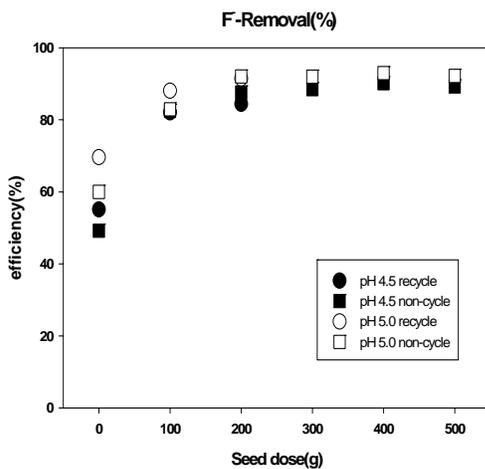


Fig. 5. Effects of pH and seed dose(using the CaF<sub>2</sub> as a seed material) on fluoride removal: recycle and non-cycle compared.

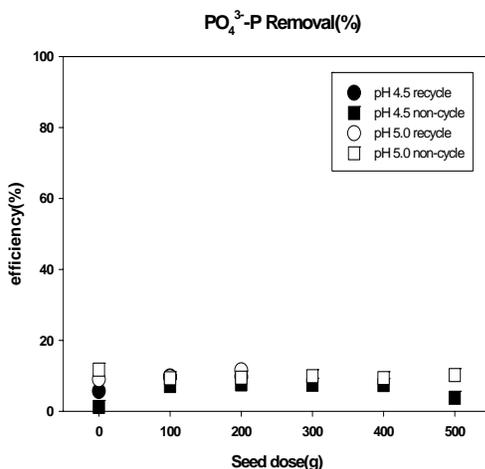


Fig. 6. Effects of pH and seed dose(using the CaF<sub>2</sub> as a seed material) on phosphorus removal: recycle and non-cycle compared.

낸 것이다. 초기 seed 주입을 하지 않았을 때는 유출수를 순환할 때 불소 제거효율이 우수 하게 나타났고, seed 주입이 증가함에 따라 그 폭은 감소되어 seed 주입이 200 g 일 때는 pH 4.5 및 5.0 모두에서 순환여부에 상관없이 불소 제거효율이 일정하게 관찰되었다. 유출수 비 순환 모드에서 seed 주입량을 연속적으로 증가하더라도 불소 제거효율은 일정하게 유지 되었다. 인은 특별한 경향 없이 순환 여부 및 seed 증가에 따라 일정하게 나타났다. 불화칼슘 형성 반응 시 반응이 개시되자마자 5분 이내에 급격히 감소하는 경향을 보이며 30~40 min 후에 평형에 도달하는 것으로 알려져 있다.<sup>20~21)</sup> 또한 반응시간 10 min 이내에 불소 흡착이 모두 일어난다.<sup>14~15)</sup> 본 연구에서 불소제거효율이 일정하게 관찰된

이유는 FBR에서 HRT를 1 hr으로 유지하였으므로, 유동층을 통과하면서 충분한 반응시간을 가진 것으로 사료된다. 또한 seed가 일정량 이상 주입되면 반응 촉진 및 흡착이 최대로 이루어져 순환여부에 상관없이 불소제거효율이 일정하게 나타나게 되는 것으로 판단된다. 결과적으로 본 연구에서 유출수 비순환 모드에 대한 최적 조건은 pH 5 및 seed 주입량 200 g으로 나타났으며, 이때의 불소 및 인 제거효율은 92.06 및 9.5%로 관찰되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 FBR을 이용하여 불소, 인 및 암모니아성 질소가 고농도로 존재하는 반도체 폐수를 처리할 때 불소를 효과적으로 단독 처리하여 불소 제거효율 향상, 함수율 저감 및 슬러지의 순도 향상을 위한 연구를 수행하였으며 이를 위해 pH 및 seed 주입량과 유출수 순환여부에 따른 영향을 살펴보았다. 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) FBR로 불소를 처리 할 경우 불소 제거 효율은 pH가 증가하고 seed의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었고, 90% 이상의 불소 제거 효율을 얻기 위해서는 pH 5.0 이상 및 seed 주입량 100 g 이상인 조건을 유지하여야 함을 알 수 있었다.
- 2) pH가 증가할수록 인 제거 효율은 증가하는 경향이 나타났고, seed 주입량의 증가에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.
- 3) 처리 후 생성된 슬러지의 함수율은 seed 주입량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.
- 4) FBR을 불화칼슘 결정화의 원리를 이용하여 불소를 처리할 경우 불소제거효율, 슬러지 순도 및 함수율을 모두 고려할 경우 최적의 pH 및 seed 주입량은 5 및 150 g으로 관찰되었다. 이때의 불소 제거효율 및 인 제거효율은 94.24 및 8.97%로 나타났고, 함수율은 12.94%로 확인되었다.
- 5) FBR을 사용하여 불소 제거 시 초기 seed 주입을 하지 않았을 때는 유출수 순환 모드일 때 불소 제거효율이

우수 하게 나타났고, seed 주입이 증가함에 따라 순환 여부에 상관없이 불소 제거효율이 일정하게 나타났다.

**KSEE**

## 사 사

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)으로 지원받은 과제입니다.

## 참고문헌

1. 우귀남, “CaF<sub>2</sub> 결정화 공법을 이용한 반도체 폐수의 불소처리,” 충북대학교 석사논문(2009).
2. 변혜정, “시멘트 페이스트를 이용한 불산폐수 처리에 관한 연구,” 한양대학교 석사논문(2007).
3. 김영임, 김동수, “칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구,” 한국물환경학회지, **23**(3), 371~376(2007).
4. 나재식, “소석회와 히토류 흡착제를 이용한 불소 제거 연구,” 신기술 연구 논문집, **28**, 181~187(1999).
5. Aldaco, R., Garea, A., and Irabien, A., “Fluoride Recovery in a Fluidized bed: Crystallization of Calcium Fluoride on Silica Sand,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(2), 796~802(2006).
6. Garea, A., Aldaco, R., and Irabien, A., “Improvement of calcium fluoride crystallization by means of the reduction of fine formation,” *Chem. Engrg. J.*, **154**(1~3), 231~235(2009).
7. 한국과학기술정보연구원, “수처리 신진기술 동향,” 15~23(2005).
8. Parthasarathy, N., Buffle, J., and Haerdi, W., “Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters,” *Water Res.*, **20**(4), 443-448 (1986).
9. Aldaco, R., Garea, A., and Irabien, A., “Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor,” *Water Res.*, **41**(4), 810~818(2007).
10. 이명진, 박세진, 김창균, 윤태일, “Calcium chloride와 alum을 이용한 불소제거,” 대한환경공학회지, **24**(12), 2151~2161(2002).
11. Aldaco, R., Irabien, A., and Luis, P., “Fluidized bed reactor for fluoride removal,” *Chem. Engrg. J.*, **107**, 113~117(2005).
12. Aldaco, R., Garea, A., and Irabien, A., “Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2958~2966(2007).
13. 안명기, 김금용, 류홍덕, 이상일, “Fluidized Bed Reactor(FBR)를 이용한 반도체 폐수의 불소처리,” 대한환경공학회지, **32**(5), 437~442(2010).
14. Raichur, A. M., and Jyoti Basu, M., “Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides,” *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 121~127 (2001).
15. Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., and Chusuei, C. C., “Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide : effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions,” *J. Hazard. Mater.*, **171**, 774~779 (2009).
16. Macaskill, J. B., and Bates, R. G., “Solubility product constant of calcium fluoride,” *J. Phys. Chem. A.*, **81**(5), 496~498(1976).
17. de Vreugd, C. H., ter Horst, J. H., Durville, P. F. M., Witkamp, G. J., and van Rosmalen, G. M., “Adsorption behaviour of polyelectrolytes on calcium fluoride Part I: influence of the pH and the ionic strength on the adsorption isotherms,” *Colloids Surf., A.*, **154**(3), 259~271(1999).
18. ter Horst, J. H., Wong Fong Sang, K. E., de Vreugd, C. H., Geertman, R. M., Witkamp, G. J., and van Rosmalen, G. M., “Adsorption behaviour of polyelectrolytes on calcium fluoride Part II: molecular modeling of the adsorption behaviour,” *Colloids Surf., A.*, **154**(3), 273~284(1999).
19. Amjad, Z., “Performance of Inhibitors in Calcium Fluoride Crystal Growth Inhibition,” *Langmuir.*, **9**(2), 597~600(1993).
20. 김영임, 백미화, 김동수, “처리수 재사용을 위한 칼슘 침전법에 의한 불소폐수 처리 특성,” 한국자원리사이클링학회, **16**(4), 27~32(2007).
21. 정윤희, “응집침전에 의한 제강폐수 중의 불소제거에 관한 연구,” 순천대학교 산업대학원 석사논문(2002).