

고농도의 불소함유폐수 처리시 칼슘원에 따른 영향

Effect of Calcium Sources for the Treatment of Wastewater Containing High Fluoride

김승하 · 김금용 · 류홍덕 · 이상일[†]

Seung-Ha Kim · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu · Sang-Ill Lee[†]

충북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2010년 8월 31일 접수, 2011년 5월 20일 채택)

Abstract : As production of LCD increases, it has become necessary to find an economically efficient way of treating LCD wastewater with high concentration of fluoride. This study focuses on the calcium sources : CaCl₂, Ca(OH)₂ and CaCO₃ for the treatment of the LCD wastewater including high concentration of fluoride. Of course considering removal efficiency and economical aspect, study is continued. Then this study have objective giving aid to field. Consequently, each calcium source's removal efficiency was measured in various pH, calcium dosage, reaction time, and mixing intensity.

The optimum operational conditions for CaCl₂ were found to be pH of 7, calcium dosage of 0.4[Ca] / [F] (mol / mol), 1 hr of operation and 200 rpm of mixing intensity. For Ca(OH)₂, they were pH of 7, calcium dosage of 30 mL/L, 1 hr of operation, and 200 rpm of mixing intensity. While CaCO₃ had operational conditions of pH of 4, calcium dosage of 30 mL/L, 1 hr operation and 200 rpm of mixing intensity. But it is recommended to use calcium sources according to various field conditions.

Key Words : Fluoride removal, LCD wastewater, Calcium Chloride anhydrous, Calcium hydroxide, Calcium Carbonate

요약 : 본 연구는 고농도의 불소가 함유된 LCD 폐수를 처리하는데 있어, 칼슘원에 따른 제거 효율과 경제성에 부합되는 조건을 도출하여 실제 현장에 적용하는데 목적이 있다. 이를 위하여 칼슘원으로 CaCl₂, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃를 이용하여 각각 pH, 칼슘주입량, 반응시간 및 교반속도의 변화에 따른 특성을 관찰하였다. 그 결과 CaCl₂의 경우 pH 7, 칼슘주입량 0.4[Ca] / [F] (mol / mol), 1시간, 200 rpm으로 결정되었고, Ca(OH)₂의 경우 pH 7, 칼슘주입량 30 mL/L, 1시간, 200 rpm으로 결정하였으며, CaCO₃의 경우 pH 4, 칼슘주입량 30 mL/L, 1시간, 200 rpm으로 적용하는 것이 최적조건이라고 판단되었다. 그러나 현장의 상황에 따라 적용 조건의 변경이 가능하다.

주제어 : 불소 제거, LCD 산업 폐수, 염화칼슘, 수산화칼슘, 탄산칼슘.

1. 서론

불소는 우리 생활과 불가분의 관계에 있는 중요한 원소 중 하나로, 우리나라를 수출주도형 국가로 만든 핵심 사업인 반도체, 유리 제조업, 알루미늄과 철 제조 공정, 전기 도금 공정, LCD 및 전자관련 등 많은 분야에서 사용되어지고 있다. 불소는 주로 에칭(etching) 공정 및 세정제로 사용되고 있는데, 외국에서 조사된 바에 의하면 산업폐수 내의 불소의 함유량은 40~100,000 mg/L로 알려져 있으며 현재 우리나라에서 조사된 것도 수질에서의 배출량이 연간 32,714 kg/year로 알려져 있다.¹⁾ 불소는 인체에 급, 만성 독성 물질로 우리나라의 배출허용기준치가 하천으로 방류되는 폐수 중에는 3 mg/L, 바다로 방류되는 폐수 중에는 15 mg/L 이하를 허용상한치로 규제하고 있다.²⁾ 이에 따라 불소처리에 대한 연구는 오래전부터 많이 연구되어 왔다. 불소를 제거하는 방법으로 많이 알려진 방법은 석회 침전법,³⁾ 회토류 흡착법,^{4,5)} Alum등을 이용한 응집법,⁶⁾ 이온교환법,^{7,8)} 역삼투를 이용한 막 공정, 미세여과, 전기영동, 그리고 투석⁹⁾ 등을 이용한 방안들이 제시되고 있다. 폐수 처리 방법 중 침

전법은 폐수 내 존재하는 이온성 물질을 난용성의 침전물로 전환시켜 제거한다. 화학물질 첨가에 따른 슬러지의 발생에도 불구하고 목적 물질의 농도를 신속히 저감시킬 수 있고 공정의 경제성이 높고 값이 싼 처리제로 폐수처리에서 널리 사용되고 있다.¹⁰⁾ 현재 LCD 제품 생산 공정에서 발생하는 폐수 처리는 주로 Ca(OH)₂를 이용하고 있다. 그러나, 불소처리 flow는 발생량과 발생 농도에 따라 차이를 보이고 있으며, 앞으로 불소 농도가 강화될 것을 예상하면 Ca(OH)₂ 만으로는 기준을 맞추는데 어려움이 따른다. 따라서 적절한 처리 조건과 적용 가능한 칼슘원을 찾고 최적의 처리 효율을 보이기 위한 방안을 마련하여야 한다.

김 등¹¹⁾은 불소, 질소 및 인이 혼합되어 있는 폐수에서 불소를 제거하기 위한 연구를 수행하였다. 이 경우에는 여러 이온이 혼합되어 있는 폐수를 대상으로 했으므로 불소 이외에 다른 이온(N,P)도 함께 제거해야 할 필요가 있었다. 따라서 최적의 효율을 도출하기 위하여 불소를 CaF₂ 공법을 이용하여 선택적으로 제거한 후 질소와 인을 struvite 결정화 공법을 이용하여 처리하는 방법을 채택하였다.¹¹⁾ 그러나 불소를 제거하는 과정에서 칼슘원으로 Ca(OH)₂, CaCO₃

를 이용할 경우 반응 시 pH의 상승과 함께 후속공정의 필요 이온인 인을 제거시키므로, CaCl₂를 이용한 CaF₂ 침전법을 적용하였다. 이 경우 불소만 단독으로 있을 때 보다는 효율이 떨어지는 현상이 발생된다는 문제점을 안고 있었다. 본 연구는 고농도의 불소만 단독으로 존재하는 폐수를 대상 폐수로 하였기 때문에 김 등¹¹⁾의 연구와 차별화가 있으며 따라서 본 연구는 기존의 연구결과 보다 더 높은 효율을 보게 될 것으로 예상된다.

불소 제거를 위한 칼슘원으로는 CaCl₂, Ca(OH)₂, CaCO₃ 등을 사용하는데 대상 폐수에 혼합되어 있는 기타 이온이 다르고, 칼슘원의 용해도가 상이하기 때문에 폐수의 성상에 맞게 적절한 칼슘원을 선택하여 적용할 필요가 있다. CaCl₂는 고가인 반면 반응성이 좋아 불화칼슘 결정화반응이 용이하게 일어나며, Ca(OH)₂와 CaCO₃는 용해도가 낮기 때문에 CaCl₂에 비하여 반응이 더디게 일어난다. 그러나 pH, 주입량, 교반시간, 교반속도 등을 적절하게 조절함으로써 CaCl₂와 유사한 효율을 얻을 수 있을 것이다. 불화칼슘 결정화 반응의 최적 pH는 4로 보고되었는데,¹¹⁾ 불소는 pH 4 이상부터 완전한 이온상태로 전환되고 pH가 상승함에 따라 수중의 다른 이온들과 결합하여 불화칼슘이 아닌 다른 결정물을 형성한다. 예를 들면 불소, 인, 및 아연을 첨가한 인공 폐수를 칼슘을 이용하여 CaF₂ 침전법으로 처리한 김 등¹²⁾의 연구 결과에 의하면 수중에 인이 존재할 경우 pH가 증가하게 되면 Hydroxyapatite 형태의 침전물을 형성하여 불소제거에 방해받을 수 있다는 것이 확인되었다. 또한 여러 이온이 함께 존재하게 되면 각각의 처리대상 이온들을 제거하기 위한 최적의 pH 조건이 달라지므로¹¹⁾ 폐수처리 시 pH조절을 위한 절차가 증가하게 되며, 그와 함께 시약 소량도 증가하게 된다. 반면 불소만 특별히 고농도로 배출되는 폐수를 처리할 경우에는 이러한 문제는 고려대상이 되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 불소만 단독으로 발생하는 폐수를 대상으로 최적의 처리 조건 도출시의 영향인자에 대하여 연구하였다. 불화칼슘 결정화 반응을 위한 칼슘원으로서 CaCl₂는 불소뿐만 아니라 다른 이온이 함유되어 있을 때 pH의 변화가 적고 불소만 선택적으로 제거시킬 수 있지만, 다른 칼슘원들 보다 고가라는 단점이 있다. Ca(OH)₂은 불소의 제거 효율이 좋고 가격은 굉장히 저렴하지만, pH가 강염기성으로 변화되기 때문에 방류할 때 pH를 다시 감소시켜 주어야 하는 번거로움이 있다. 또한 반도체 제조 공장에서 발생하는 불산 폐수의 처리에 필요한 Ca(OH)₂를 시멘트 페이스트로 대체 가능성 여부에 대해 연구한 기존 문헌에 의하면 Ca(OH)₂는 용해도가 낮아 과량 주입하여야 하고, 그에 따른 다량의 슬러지가 발생(이론적 발생량의 2~3 배)하여 석회 투입 비용 및 슬러지 처리비 등의 문제가 보고된 바 있다.¹³⁾ 또한 제조 후 바로 사용하지 않으면 CO₂와 반응하여 CaCO₃로 변한다는 단점이 있다. 마지막으로 CaCO₃ 같은 경우 제조 후 바로 사용하지 않으면 대기 중에 존재하는 CO₂와 반응하여 성질이 변한다는 단점이 있다.

본 연구의 목적은 LCD 제품 생산 공장에서 발생하는 고농

도의 불소함유 폐수를 사용하여 칼슘원에 따른 영향을 알아 보고 최적의 처리 조건을 도출하는데 있다. 이를 위하여 칼슘원으로 CaCl₂, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃를 이용하였으며, 각각의 칼슘원에 대하여 pH, 칼슘 주입량, 반응시간 및 교반강도에 따른 특성을 살펴보았다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 폐수의 성상 및 실험 재료

본 연구에 사용된 모든 폐수는 고농도 불소함유 폐수를 배출하는 G 전자회사의 폐수로 불소(F-)의 농도가 4,126 mg/L, TCOD와 SCOD는 각각 76.62 mg/L, 59.91 mg/L였으며, pH는 2.67로 부식성 및 유해성이 강한 산성을 띠고 있었다. 구체적인 조성은 Table 1에 나타내었다.

불소 제거를 위한 모든 실험은 6개의 paddle를 가진 표준 Jar-tester를 이용하였고, paddle의 크기는 25.4 × 76 mm이며, paddle와 shaft는 스테인레스 스틸로 제작되었다. 교반장치는 tachometer와 조정장치가 부착되어 0~390 rev/min으로 회전수를 조절할 수 있도록 구성되었고, 실험 시 사용한 Jar는 아크릴 재질로 제작되었으며, 크기는 115 × 115 × 210 mm이다. 폐수의 양은 2 L로 일정하게 하고 교반 장pH조절er와해 2.5 N HCl 및 4 N NaOH를 이용하였으며 칼슘전수의 공급원으로는 CaCl₂ (Calcium Chloride anhydrous), Ca(OH)₂ (Calcium hydroxide) 및 CaCO₃ (Calcium carbonate)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. pH의 영향

pH의 영향을 관찰하기 위하여 준비된 Jar에 제조된 불소함유 폐수를 2 L씩 균일하게 취하였다. 대상 폐수의 초기 pH와 온도를 측정 후 칼슘원을 주입하였으며, 반응시 교반속도는 200 rpm ($G=275 \text{ s}^{-1}$)으로 하였다. 칼슘 이온의 공급원으로는 CaCl₂, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃ 모두 15%의 모액을 제조하여 pH에 따른 반응시 각각 0.6 [Ca] / [F] (mol / mol)이 되게 첨가하였고 칼슘원 주입 즉시 pH를 조절하였다. 이때 pH 범위는 3, 4, 6, 8, 10 및 12로 하였고 pH 조절을 위하여 2.5 N HCl 및 4 N NaOH 용액을 제조하여 이용하였다. 각각의 pH에서 1시간 동안 반응시킨 후 30분 침전 시켰다. 반응 종료 후 불소의 처리 특성을 평가하기 위하여 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 불소를 분석하였다. 또한 반응 종료 30분 후 침전물로 함수율을

Table 1. Characteristics of LCD wastewater (unit : mg/L)

Parameter	Concentration (±STD deviation)
F	4126 (± 414)
TCOD	76.62 (± 7.27)
SCOD	59.91 (± 1.82)
pH	2.67 (± 0.02)

측정하여 각각의 pH에 따른 효율을 비교·분석 하였다. 이때 사용한 pH meter (InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 교정한 후 사용하였다.

2.2.2. 칼슘 주입량의 영향

칼슘원의 주입량을 결정하기 위하여 2.2.1절과 동일한 방법으로 준비된 Jar에 대상폐수를 2 L씩 균일하게 취하고 200 rpm ($G=275\text{ s}^{-1}$)으로 교반시켰다. 그 후 초기 pH 및 온도 측정 후 칼슘이온의 공급원으로 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CaCO_3 를 모두 15%의 모액을 제조하여 주입해 주었다. CaCl_2 의 경우 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 및 0.8 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$ (mol/mol)로 첨가하였고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaCO_3 는 용해도가 낮아 완전히 용해가 되지 않는 점을 감안하여 제조된 모액을 일정량씩 주입하는 것으로 칼슘원의 농도를 조절하였다. 이때 주입된량은 각각 10, 20, 30, 40, 50 및 60 mL/L였다. 칼슘원을 주입한 후 2.2.1절에서 칼슘원별로 결정된 최적의 pH로 고정하고 칼슘원 주입즉시부터 반응 종료시점까지 pH를 일정하게 유지하면서 200 rpm ($G=275\text{ s}^{-1}$)에서 1시간 동안 반응 하였다. 반응 종료 후 불소의 처리 특성을 평가하기 위하여 30분 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 불소를 분석하였다. 또한 30분 침전 후 슬러지의 함수율을 측정하여 각각의 칼슘원 및 칼슘 농도에 따른 효율을 비교·분석 하였다.

2.2.3. 반응시간 및 교반속도 결정

우선 반응에 필요한 최적의 시간을 결정하기 위하여 대상폐수를 2 L씩 균일하게 취하고, 반응시 교반속도를 200 rpm ($G=275\text{ s}^{-1}$)으로 일정하게 유지하였다. 칼슘원의 종류에 따라 2.2.2절에서 결정된 최적의 칼슘주입량을 주입한 후, 2.2.1절의 연구로부터 얻어진 최적의 pH로 고정하여 칼슘원 주입 즉시부터 반응 종료까지 칼슘원의 종류에 따라 각각 20, 40, 60, 120 및 180 min 동안 반응 시켰다.

교반 속도를 결정하기 위한 연구에서도 반응시간을 결정할 때와 동일한 조건으로 반응을 시켰으며 pH, 교반시간 등은 고정하고 교반속도만을 변화시켜가면서 최적의 반응속도를 결정하였다. 모든 칼슘원에 대하여 교반 속도는 각각 50, 100, 150, 200 및 300 rpm으로 하였으며, 이 때의 G 값은 약 49에서 650 s^{-1} 범위이다. 반응 종료 후 30분간 침전시킨 후 상등액을 취하여 0.45 μm membrane 여지를 통과한 여액의 불소 농도를 측정하였다. 이 경우에도 함수율 측정을 병행하여 각각의 칼슘원에 따른 함수율 변화를 관찰하였다.

2.2.4. 분석방법

모든 반응 종결 후 30분 침전한 후 0.45 μm membrane 여과지를 통과한 여액을 분석 시료로 하였다. 불소 및 기타 분석은 Ion chromatograph (DX-500, Dionex, USA)을 이용하여 분석하였으며 음료로 분리되는 IonPac AG14 (4 mm × 50 mm) guard column과 Ion PacAS14 (4 mm × 250 mm)

Analytical column을 사용하였다. Eluent 성상은 1AG mM NH_4OH / 1 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 로 하였으며 1A2 mL/min로 하였다. 또한 T0 Dcr (5220-0 D-D, HACmm와 S0 Dcr (5220-0 D, HACmm도 분석하였다. 함수율은 폐기물 엇정 시험법의 수분 및 고형물 시험법에 XUS측정하였으며 다음의 식 (1)에 X하여 계산한 후 각각의 결과에 대하여 상대 평가 하였다.

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

W_1 = 증발접시를 105~110°C에서 1시간 건조시킨 다음 황산 데시케이터 안에서 방냉 후 항량 무게

W_2 = 증발접시에 시료를 취한 무게

W_3 = W_2 의 항습시료를 수욕 상에서 수분을 날려 보내고 105~110°C의 건조기 안에서 4시간 건조시킨 다음 황산 데시케이터 안에 넣어 방냉 후 항량 무게

3. 결과 및 고찰

3.1. 칼슘원의 종류에 따른 최적의 pH

일반적으로 폐수 중 용존된 불소 제거 시 수중 불소의 형태는 pH의 영향을 받으므로 그 제거율과 밀접한 관련이 있어, 반응의 pH는 매우 중요하다.^{14,15)} 그런 의미에서 본 연구 결과는 중요한 의미를 지닌다. Fig. 1은 칼슘원의 종류에 따라 각각의 pH 범위에서 반응한 결과로 (a), (b) 및 (c)는 각각 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CaCO_3 에 대한 결과를 보여준다. CaCl_2 의 경우 pH 3에서는 불소의 잔류 농도가 81.3 mg/L로 98.0%의 제거효율을 보였으나 pH 4 부터는 불소의 잔류량은 더욱 감소되어 불소의 잔류 농도가 25.8 mg/L로 99.4% 제거된 것으로 나타났다. pH 4 이상에서는 제거율의 변화가 크지 않았으며 pH 6, 8, 10 및 12에서 잔류농도는 각각 17.8 mg/L, 19.3 mg/L, 18.8 mg/L 및 23.4 mg/L였다. 전반적으로 pH 4 이상에서는 불소의 제거율이 평균 99.5%를 나타냈으며 함수율의 경우에도 전 시험범위에서 평균 72.0%로 일정하게 나타났다. 불소는 강산 영역에서는 HF 및 H_2F_2 의 형태로 존재하지만 pH의 증가에 따라 불소 이온으로 해리되는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 또한 불소는 pH 2에서부터 불소이온으로 서서히 해리되다가, pH 6 이상에서는 전부 이온형태로 전환되는 것으로 나타났는데,¹²⁾ 본 연구 결과를 보면 pH 3에서 불소의 제거 효율이 낮은 것을 알 수 있는데 그 이유는 강산 영역에서 불소가 이온 형태가 아닌 H_2F_2 및 HF로 전환되어 CaF_2 형태의 침전 반응이 방해 받아 생겨난 결과와 일치하는 것으로 사료된다. 김 등¹¹⁾의 연구에 의하면 불소, 질소, 인이 함유되어 있는 폐수에 칼슘원으로 CaCl_2 를 사용하여 불소를 처리할 때 pH 4에서 불소의 제거 효율이 가장 뛰어났으며, 그 이상의 범위에서도 효율은 높았으나 인이 함께 함유되어 있는 폐수의 특성상

불소 제거 효율이 소폭씩 감소한다고 보고된 바 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 폐수에는 질소와 인은 존재하지 않고 불소만 존재하므로 최적의 pH 범위의 4는 물론 그 이상에서도 동일한 효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 연구 결과 pH 4 이상에서는 평균 99.5% 이상의 제거효율을 나타내어 강산성 범위를 제외하고는 pH의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 반응시 최적의 pH는 방류수 질 기준의 pH가 중성인 것을 감안하여 중성범위인 pH 7로 결정하였다. Fig. 1의 (b)는 칼슘원이 Ca(OH)₂일 때 pH 범위에 따른 불소제거 효율을 나타낸 것이다. Ca(OH)₂ 역시 CaCl₂과 마찬가지로 pH 3에서 불소의 잔류 농도는 230.0 mg/L로 94.4%의 제거 효율을 보였다. pH 4, 6, 8 및 10의 범위에서 불소 제거 효율은 평균 99.0%로 각각의 범위에서 불소 제거 후 잔류 농도는 각각 37.5 mg/L, 31.0 mg/L, 51.0 mg/L 및 52.5 mg/L 이었다. 그러나 pH 12에서의 잔류 불소 농도가 559 mg/L로 불소의 제거 효율이 86.4%로써 99.0%로 일정하게 유지되던 효율이 갑자기 감소하는 것을 확인할 수 있었다. pH 12에서는 강산 영역인 pH 3보다 불소 제거 효율이 매우 안 좋은 것으로 나타났으며 이 때의 수분함량 와 희토류은 전 범위에서 평균 68.0%이었다. 나재

식⁵⁾은 소석회 흡착제를 이용한 불소제거 연구에서 불소가 함유된 폐수를 Ca(OH)₂를 이용하여 제거할 때, pH 2와 pH 3에서 효율이 안 좋았고, pH 4부터 제거 효율이 증가한다고 보고하였다. pH 4 이상의 범위에서부터 pH 10 부근에서의 불소 제거 효율은 뛰어난 것으로 나타났으나 pH 11이 넘는 범위부터는 불소 제거 효율이 급격히 감소하였는데, 이는 본 연구 결과와 일치하는 것이다. 또한 큰 차이는 아니나 pH 6 이상에서는 불소의 제거효율이 다소 감소되는 경향을 보이는데 나재식⁵⁾은 이러한 이유를 공기 중의 CO₂가 반응 도중 용존 되었기 때문이라고 보고하고 있다. 즉 CO₂의 농도가 증가하면 칼슘이온과 결합하여 CaCO₃가 형성되기 때문에, CaF₂ 반응에 방해를 받는 것이라고 보고하였다. 따라서 Ca(OH)₂로 불소를 처리할 때 강산이나 강염기의 범위를 피하여 반응조건을 적용하는 것이 필요한 것으로 보이며, 불소이외의 다른 이온이 없는 경우라면 광범위한 pH 범위(pH 4-10)에서 적절한 값을 선정하여도 무방할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 CaCl₂의 경우에서 같이 방류수의 pH가 중성범위인 것을 감안하여 pH 7을 최적의 pH로 결정하여 이후의 시험에 적용하였다.

마지막으로 Fig. 1의 (c)는 칼슘원으로 CaCO₃를 이용한 결과이다. pH가 증가할수록 불소의 제거효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, pH 3과 4에서는 각각 잔류 농도가 58.0 mg/L, 50.0 mg/L로 제거효율은 98.7%였으나, pH 6부터는 불소의 잔류 농도가 급격히 증가하여 110.0 mg/L로, 제거효율은 97.3%이었다. pH 8, 10 및 12에서의 잔류 불소 농도는 각각 316.0 mg/L, 1,327.0 mg/L 및 1,075.0 mg/L로 불소의 제거 효율은 각각 92.3%, 67.8%, 73.9%까지 급격히 떨어지는 것이 확인되었다. 또한 이 때의 수분함량은 전 범위에서 평균 37.0%였다. 따라서 불소의 제거 효율이 급격히 감소하는 것으로 보아 pH 4에서 적용하기로 하였다. 이는 기존 문헌에서 CaCO₃를 적용하여 실험한 pH의 범위와 일치한다.¹⁶⁾

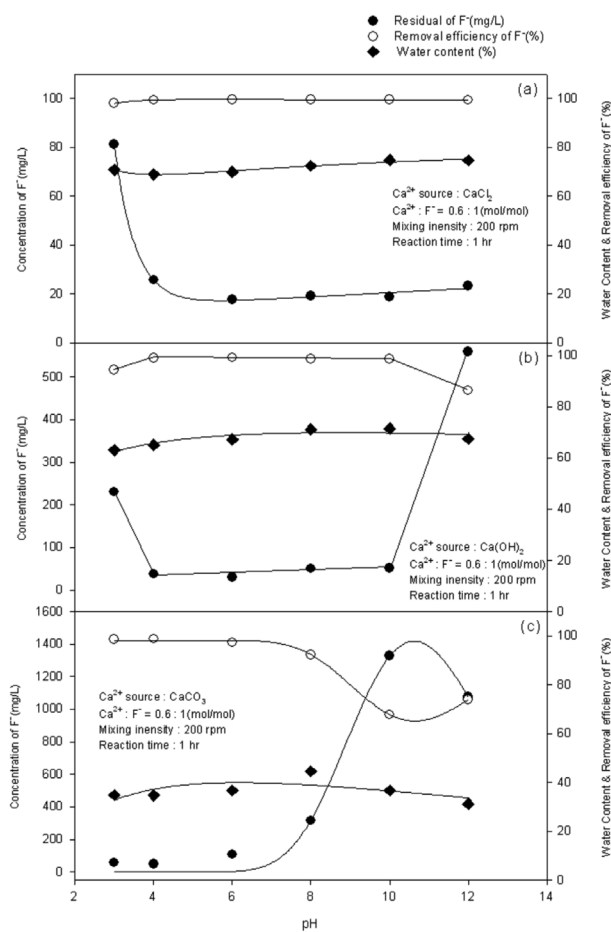


Fig. 1. Effect of pH on fluoride removal at various calcium sources ((a) CaCl₂, (b) Ca(OH)₂, (c) CaCO₃).

3.2. 칼슘원의 종류에 따른 최적의 칼슘 주입량

Fig. 2는 칼슘원의 종류에 따라 칼슘 주입량에 변화를 주며 실험한 결과이다. CaCl₂의 경우, 칼슘의 주입 몰 비가 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 및 0.8 ([Ca²⁺]/[F⁻] (mol/mol))가 되게 변화를 주며 관찰하였다. 0.1[Ca²⁺]/[F⁻] (mol/mol)일 경우 불소의 잔류 농도는 2,745 mg/L로, 이 때의 불소 제거 효율과 수분함량은 33.5%, 87.0%이었다. 0.3[Ca²⁺]/[F⁻] (mol/mol)일 경우의 불소 잔류 농도는 496.7 mg/L로 88.0%의 불소 제거 효율과 75.0%의 수분 함량을 나타냈으며 이 범위부터 수분함량이 감소하다가 그 이후의 범위에서는 크게 변화가 없었다. 그 이상의 범위인 0.4, 0.5, 0.6 및 0.8 [Ca²⁺]/[F⁻] (mol/mol)의 범위에서의 불소 잔류 농도는 각각 29.0 mg/L, 22.0 mg/L, 25.7 mg/L 및 26.7 mg/L로 이 때의 불소 제거 효율과 수분함량은 각각 전 범위에서 평균 99.4%, 73.0%였다. 실험 결과, 0.4[Ca²⁺]/[F⁻] (mol/mol) 인 시점부터 불소의 잔류 농도가 급격히 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서

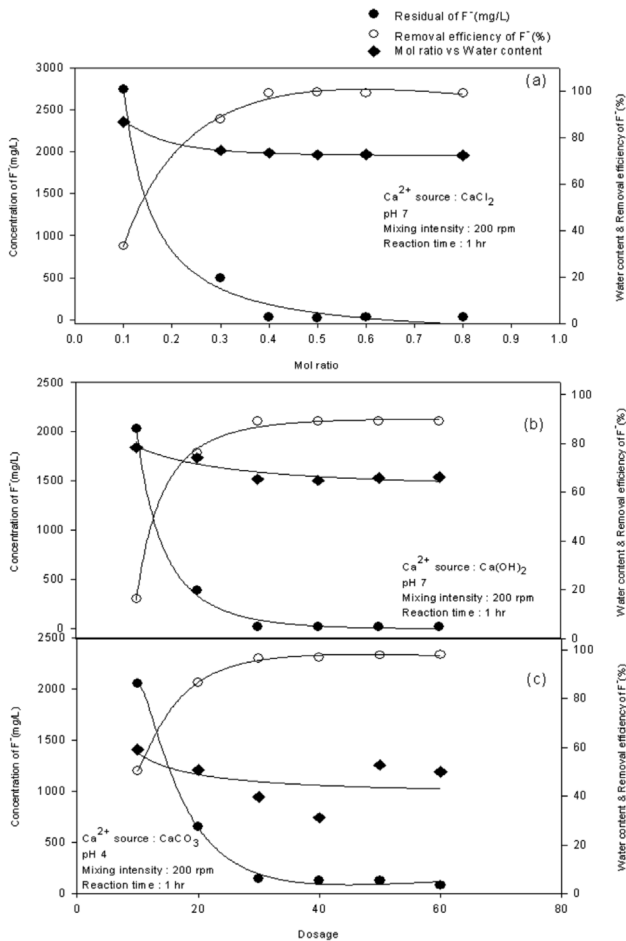


Fig. 2. Effect of calcium dosage on fluoride removal at various calcium sources ((a) CaCl₂, (b) Ca(OH)₂, (c) CaCO₃).

CaCl₂를 이용하여 불소를 제거할 때 $0.4[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol)로 최적의 주입량을 결정하였다. Ca(OH)₂의 경우 칼슘의 주입량을 10, 20, 30, 40, 50 및 60 mL/L로 변화시키며 주입하였다. 10 mL/L를 주입하였을 때 불소의 잔류 농도는 2,033 mg/L로 50.7%의 제거 효율과 78.0%의 수분함량이 확인되었다. 20 mL/L를 주입하였을 때는 불소의 잔류 농도가 383.8 mg/L로 90.7%의 제거 효율과 74.0%의 수분함량을 나타내었다. 그 이상의 범위인 30, 40, 50 및 60 mL/L 주입한 범위에서는 불소의 잔류 농도가 각각 22.3 mg/L, 21.3 mg/L, 20.5 mg/L 및 20.8 mg/L로 이 때의 제거 효율과 수분함량은 전 범위에서 각각 평균 99.5%, 66.0%이었다. 칼슘 주입량이 30 mL/L 이상인 지점부터 불소의 제거효율이 증가하였으며 30 mL/L 이상에서는 칼슘원에 따른 영향이 거의 나타나지 않았다. 따라서 Ca(OH)₂를 이용하여 불소를 처리할 때 30 mL/L를 최적의 주입량으로 결정하였다. 마지막으로 CaCO₃의 경우 Ca(OH)₂와 동일한 방법으로 칼슘의 주입량을 10, 20, 30, 40, 50 및 60 mL/L로 주입한 후 진행하였다. 10 mL/L를 주입하였을 때 불소의 잔류 농도는 2,051 mg/L로 50.3%의 제거 효율을 나타내었고, 20 mL/L를 주입하였을 때의 불소의 잔류 농도는 656.3 mg/L로 84.1%의 제거 효율이 나타났다. 30, 40, 50 및 60 mL/L로 주입한 지

점에서의 불소 잔류 농도는 각각 147.0, 125.7, 127.8 및 80.5 mg/L로 이 때의 불소 제거 효율은 각각 99.4, 96.9, 96.9 및 98.1%이었다. 수분함량은 전 범위에서 평균 37.0%로 확인되었다. 칼슘의 주입량이 30 mL/L인 지점에서부터 불소의 제거 효율이 급격히 좋아졌으며 CaCO₃의 주입량이 증가할수록 거품이 다량 발생하여 반응에 어려움이 있었다. 따라서 CaCO₃을 이용하여 불소를 처리 할 때 30 mL 이상 주입하는 것이 처리효율이 좋은 것으로 확인되었으며 그 이상의 범위에서는 제거 효율 면에서는 약간 상승하지만 거품 발생으로 인해 반응에 어려움이 따르는 것으로 나타났다. 또한 CaCO₃를 칼슘원으로 사용할 때 앞서 언급한 CaCl₂와 Ca(OH)₂보다 불소의 제거 효율이 낮은 것으로 나타났으며, 본 연구에서는 CaCO₃로 반응 시 최적 주입량은 30 mL/L로 하였다.

3.3. 칼슘원의 종류에 따른 최적의 반응시간

Fig. 3은 칼슘원에 따른 최적의 반응시간 결정을 위한 연구 결과이다. CaCl₂의 경우 반응 시간에 따른 불소 제거 및 수분함량에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났으며 이때 전 범위에서 얻은 수분함량은 평균 76.0%였다. 김 등¹¹⁾의 연구결과에서도 CaCl₂로 불소 함유 폐수를 처리할 때 반응 시간이 불소 제거에 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어

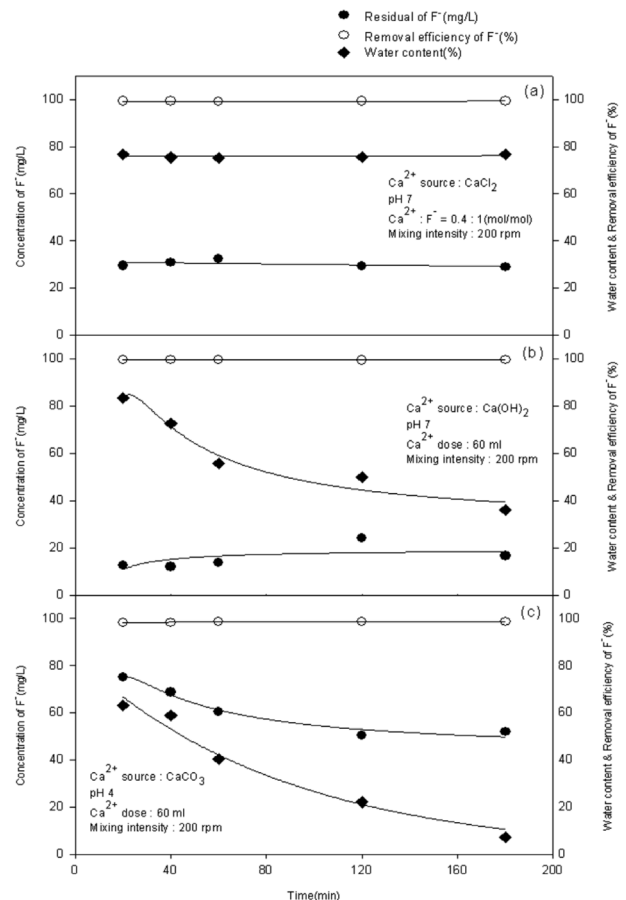


Fig. 3. Effect of reaction time on fluoride removal at various calcium sources ((a) CaCl₂, (b) Ca(OH)₂, (c) CaCO₃).

본 연구결과와 일치하는 것으로 조사되었다. CaCl_2 는 반응 시간이 길어도 pH의 변화의 폭이 적었고, 세 가지 칼슘원 중 가장 안정적인 것으로 나타났다. 따라서 CaCl_2 를 칼슘원으로 반응할 경우 기존대로 1시간으로 적용하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우도 CaCl_2 와 마찬가지로 반응시간에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다. 그러나 수분 함량의 경우 20, 40, 60, 120 및 180 min의 범위에서 각각 83.0%, 73.0%, 56.0%, 50.0% 및 36.0%로 반응시간이 길어질수록 침전물의 함수율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 반응 후 1시간까지는 pH의 변동이 컸으나 그 이후부터는 pH의 변화가 거의 일어나지 않고 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 반응 시간이 길어지면 침전물의 탈수 비용이 절약되는 반면 동력비가 많이 예상되므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 칼슘원으로 이용할 때 기존대로 1시간을 최적의 반응시간으로 결정하였다. 마지막으로 CaCO_3 의 경우 반응 시간이 길수록 불소의 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 20, 40, 60, 120 및 180 min의 반응시간에서 잔류 불소의 농도는 각각 75.3 mg/L, 68.8 mg/L, 60.5 mg/L, 50.5 mg/L 및 52.0 mg/L로 불소의 잔류 농도가 서서히 감소하였다. 또한 수분함량은 각각 63.0%, 59.0%, 40.0%, 22.0% 및 7.3%로 반응 시간이 길어질수록 함수율이 상당량 감소하는 것을 확인하였다. 또한 앞에서 확인한 CaCl_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 다르게 반응 시간 내내 pH의 변화가 커서 pH가 계속 증가하였다. 반응 시간이 길수록 슬러지의 탈수 비용은 절약되지만 교반에 소요되는 동력비는 증가하게 된다. 따라서 처리 효율과 경제성 및 반응 시간의 단축 등을 고려하여 각각의 칼슘원 모두 반응 시간을 1시간으로 결정하였다. 그러나 반응시간의 영향을 크게 받지 않는다는 사실은 현장 적용시 현장 실정에 맞게 다양하게 변화하면서 적용할 수 있기 때문에 실질적인 운영에 도움을 줄 것으로 판단된다.

3.4. 칼슘원의 종류에 따른 최적의 교반강도

Fig. 4는 칼슘원의 종류에 따라 반응 속도의 영향을 나타낸 것이다. 반응 속도는 50, 100, 150, 200 및 300 rpm ($49\sim650\text{ s}^{-1}$)까지 변화를 주면서 각각의 교반 속도에 따른 영향을 살펴보았다. 반응 결과 CaCl_2 를 칼슘원으로 사용할 경우 잔류 불소 농도가 전 범위에서 평균 30.6 mg/L (± 2.9)로 평균 99.3%의 제거 효율이 확인되었고, 수분 함량도 전 범위에서 평균 76.0%였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우 전 범위에서 잔류 불소 농도가 평균 13.7 mg/L (± 1.9)로 평균 99.7%의 제거 효율이 확인되었으며, 수분함량은 각각의 범위에서 71.0, 64.0, 64.0, 63.0 및 61.0%였다. 교반 강도가 강해질수록 수분함량이 소폭 감소하였다. 마지막으로 CaCO_3 의 경우 잔류 불소 농도가 평균 43.8 mg/L (± 3.6)로 평균 98.9%의 제거 효율이 확인되었고, 수분함량은 각각의 범위에서 46.0, 41.0, 34.0, 38.0 및 37.0%였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 마찬가지로 교반 강도가 증가할수록 함수율이 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 교반 강도가 증가할수록 반응 시 생성된 침전물의 높이가 감소하는 경향을 보였다. 즉 불소 제거에 있어서

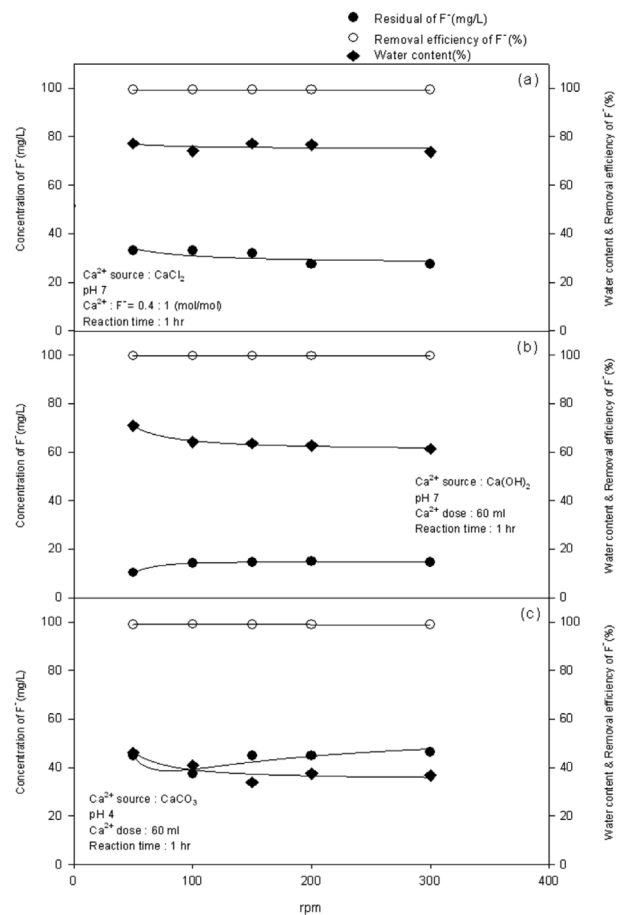


Fig. 4. Effect of mixing intensity on fluoride removal at various calcium sources ((a) CaCl_2 , (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (c) CaCO_3).

교반강도에 따른 영향은 미미한 것으로 나타났으나 슬러지 생성량 및 함수율에는 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 교반강도를 200 rpm ($G=275\text{ s}^{-1}$)으로 결정하였다. 교반강도의 영향을 적게 받는다는 사실은 교반시간과 더불어 현장에서 탄력적으로 반응조를 운영하는데 유리하게 작용할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 LCD 제조 공장에서 발생하는 고농도의 불소 함유 폐수를 처리하는 데 있어 처리 효율과 경제성이 부합되는 최적의 조건을 도출하여 현장 적용가능성을 파악하기 위하여 실시하였으며, 이를 위하여 칼슘원(CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3)을 달리하면서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 칼슘원 별 pH에 따른 영향은 CaCl_2 의 경우 pH 4 이상에서부터 동등한 효율이 나타났고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우, pH 4~10까지 효율이 높은 것으로 나타났다. 따라서 두 칼슘원 (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 경우 방류수의 pH 범위를 고려하여 동등한 효율을 나타내는 범위인 pH 7을 적용하였다. CaCO_3 의 경우 pH가 증가할수록 불소 제거 효율이 감소하기 때문

에 불소의 제거를 위한 최적의 pH를 4로 결정하였다.

2) 칼슘원 별 칼슘 주입량에 따른 반응 결과, CaCl₂의 경우 칼슘주입량 0.4[Ca]/[F] (mol/mol)의 범위에서부터 효율이 동등하였다. Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 경우 칼슘주입량이 30 mL/L의 지점에서부터 그 이상을 주입하여도 동등한 효율을 나타내었다. 따라서 CaCl₂, Ca(OH)₂ 및 CaCO₃의 최적 칼슘 주입량은 각각 0.4[Ca]/[F] (mol/mol), 30 mL/L 및 30 mL/L로 결정하였다.

3) 칼슘원 별 반응 시간에 따른 반응 결과, CaCl₂의 경우 불소제거효율과 수분함량의 경우 모두 차이가 없었다. Ca(OH)₂의 경우 불소의 제거 효율 면에서는 차이가 없었으나, 반응 시간이 길수록 수분함량이 감소하였다. 또한 CaCO₃의 경우 시간이 증가함에 따라 불소의 잔류농도가 계속 감소하였고, 수분함량의 경우 상당량 감소하였다. 그러나 탈수 비용을 절약하기 위해 반응 시간을 증가시키면 동력비가 많이 예상되어 각각의 칼슘원에 따라 적당한 범위인 1시간으로 결정하였다.

4) 칼슘원 별 교반 강도에 따른 반응 결과, 불소의 제거 효율 면에서는 세 가지 칼슘원 모두 차이가 미미하였다. CaCl₂의 경우 수분함량의 차이도 미미하였지만, Ca(OH)₂와 CaCO₃ 경우 교반속도가 증가함에 따라 수분함량이 소폭씩 감소하고, 반응 시 생성되는 침전물의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 최적의 교반속도를 200 rpm (G=275 s⁻¹)으로 결정하였는데 고농도 불소함유 폐수처리에 있어 교반속도는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

5) 본 연구에 사용된 칼슘원(CaCl₂, Ca(OH)₂, CaCO₃) 중 가장 높은 효율을 보인 칼슘원은 Ca(OH)₂인 것으로 확인되었다. 고농도 불소함유 폐수를 처리하는데 있어 각 칼슘원에 따라 최적의 효율을 각각 도출하였지만, 현장에 적용 시 침전물의 탈수 비용, 동력비, 반응 시간 단축 및 처리 효율 등 현장의 조건에 따라 운전 조건의 변동이 가능하며, 이는 현장에 적용함에 있어 더 큰 장점들을 가져올 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. 황달연, “고농도 불소 산업폐수 처리방법에 관한 연구” 금오공과대학교, 석사학위논문(2006).

2. 환경부, “수질환경보전법 시행규칙 전부개정령.” 환경부령 제262호(2007).

3. 이종열, 김상식, 강신현, “불소함유 폐수의 처리방법,” 대한민국의특허공보 제3997호, 대한민국특허청, 서울, pp. 67~72 (1995).

4. L. Fang, K. N. Ghimire, M. Kuriyama, K. Inoue, and K. Maakino., “Removal of fluoride using some Lanthanum(III)-loaded adsorbents with different functional groups and polymer matrices” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 1038~1047(2003).

5. 나재식, “소석회와 희토류 흡착제를 이용한 불소 제거 연구,” 신기술연구소논문집, 제28집, 1999년 10월.

6. N.V.R. M. Rao and C. S. Bhaskaran., “Studies on defluoridation of water,” *J. Fluorine Chem.*, **41**, 17~24(1988).

7. Haron, M. J., Yunus, W., Wasay, S. A. and Uchiumi, A., “Sorption of fluoride ions from aqueous solutions by a yttrium-loaded poly (Hydroxamic acid) resin,” *The International of environmental studies*, **48**(3/4), 245~(1995).

8. 이운택, “불소 함유 산업 폐수의 재사용을 위한 처리 공정 개발” 금오공과대학교, 석사학위논문(2001).

9. Povorov, A. A., Pavlova, V. F., Nacheva, L. L., Erokhina, L. V. and Kolomiytseva, O. N., “Hydrofluoric acid recovery integrated membrane technology from galss production concentrated washing water,” *Desalination*, **149**, 115~120 (2002).

10. 김영임, “칼슘 침전법에 의한 불소 및 인산 폐수 처리에 관한 연구” 이화여자대학교, 석사학위논문(2003).

11. 김승하, 김금용, 임채성, 이상일, “후속되는 struvite 결정화 반응을 고려한 불소 제거,” *한국수처리학회지*, **17**(3), 141~150(2009).

12. 김영임, 김동수, “칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구,” *한국물환경학회지*, **23**(3), 371~376(2007).

13. 변혜정, 최원호, 박주양, “시멘트 페이스트를 이용한 혼합 불산폐수처리,” *대한환경공학회지*, **29**(8), 909~914(2007).

14. Agyei, N. M., Strydom, C. A. and Potgieter, J.H., “The Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution by Fly Ash, Slag, Ordinary Portland Cement and Related Blends,” *Cem. Concrete Res.*, **32**, 1889~1897(2002).

15. Raichur, A. M. and Basu, M. J., “Adsorption of Fluoride onto Mixed Rare Earth Oxides,” *Sep. purification Technol.*, **24**, 121~127(2001).

16. 이진숙, 김동수, “폐갈껍질을 흡착제로 한 불소폐수 처리 특성에 관한 연구칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구,” *한국물환경학회지*, **23**(2), 222~227(2007).