

초미분말 석회석 현탁액을 이용한 전자산업 폐수 불소이온 제거연구

박현수 · 박연수 · 정구일* · 김재우* · 조영민[†]

경희대학교 환경학 및 환경공학과, *(주)지엠씨
(2017년 7월 29일 접수, 2017년 8월 21일 심사, 2017년 10월 16일 채택)

Removal of Fluoride Ions from Electronic Industrial Wastewater Using Lime Stone Slurry

Hyeon Soo Park, Yeon Soo Park, Goo Ill Jung*, Jae Woo Kim*, and Young Min Jo[†]

Department of Environmental science and engineering, Kyung Hee University, 1732, deogyong-daero,
Giheung-gu, Yugin-si, Gyeonggo-do

*(Inc.)GMC, 30, Seolleung-ro 100-gil, Gannam-gu, Seoul

(Received July 29, 2017; Revised August 21, 2017; Accepted October 16, 2017)

초 록

본 연구에서는 전자산업폐수에 함유되어 있는 불소성분을 제거하기 위하여 미세 침강성 석회석을 적용해보고자 하였다. 석회석의 입자크기는 평균 0.96 μm 이었으며, 질량 기준으로 70%가 함유된 수용액상의 pH는 10이었다. 현탁액의 침강속도는 2 mL/hr로 나타났다. 본 연구의 시험용 석회석 수용액은 폐수 중화과 불소이온 제거능력 면에서 기존의 액상소석회와 동등 이상의 성능을 보여주었다. 추가적인 알칼리 중량제의 투입양에 따라 pH 7에 도달할 수 있는 시험용 칼슘원의 양은 기존의 석회수보다 적었다. 또한 불화수소로 고정시킬 수 있는 양도 미분말 석회석이 석회수보다 큰 것으로 나타났다. 또한, Minteq 평형모델링으로부터 다양한 불소와 칼슘화합물 형성이 예상되었다.

Abstract

This study attempted to utilize ultrafine precipitated calcium carbonate for fluoride removal from the wastewater of electronics industries. An average particle size of the calcium carbonate was 0.96 μm , and pH of the aqueous slurry was 10 with 70% in mass. The suspension solution showed approximately 2 mL/hr of the sedimentation rate. The present calcium carbonate solution could be comparable to the conventional aqueous calcium source, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, for the neutralization and removal of fluoride ions. Depending on the amount of an additional alkali source, less amounts of test Ca-source slurries were required to reach the solution pH of 7.0 than that of using the aqueous calcium hydroxide. It was also found from XRD analysis that more calcium fluoride precipitates were formed by the addition of calcium carbonate solution rather than that of calcium hydroxide. In addition, Minteq equilibrium modelling estimated various ion complexes of fluoride and calcium in this process.

Keywords: limestone slurry, fluoride ion, electronic industry wastewater, neutralization, Minteq model

1. 서 론

현재 국내 산업 분야 중 가장 중요한 부분을 차지하고 있는 반도체와 LCD (liquid crystal display) 패널 제조공정에서 배출되는 폐수에는 다양한 유해성분이 검출된다. 특히 반도체 제조공정에서는 전자기판을 구성하거나 산화표면막의 오염 및 기타 유기오염물과 같은 불필요한 잔존물질이나 불순물을 제거하기 위하여 다양한 수용액상 불소화합물 (NaF , HF 등)을 이용한다. 이에 따라 사용된 불소 부산물들은 다량의 유해성분과 함께 폐수로 배출된다. 이러한 폐수의 불소함유량은 수천 ppm 이상의 고농도에 이르며, 불산을 포함한 고농도의 질산과 황산이

온을 비롯하여 다양한 형태의 인산염이 함유되어 있으므로 생물학적인 방법보다는 물리화학적 흡착제나 중화제를 적용하는 공정을 통하여 제거하고 있다[1-4].

폐수 내에 존재하는 불소이온들은 다양한 방법으로 제거할 수 있지만 그 가운데 석회수를 가하여 칼슘이온과 불소이온이 중화반응함으로써 불용성 염인 CaF_2 로 침전시키는 방법이 가장 일반적이다[5-9]. 그러나 대량의 수용액상 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 투입됨으로써 폐수처리 과정에서 다량의 폐슬러지가 발생하게 되고, 배관 내에서 스케일 등의 부작용과 추가적인 비용이 종종 발생한다[10,11]. 따라서 이러한 과량의 석회수를 가함으로 발생하는 슬러지상 폐기물의 양을 줄이고, 경제성을 확보할 수 있는 칼슘원을 찾고자 하는 연구가 종종 진행되어 왔다[12,13].

국내 석회석은 석탄연소나 체질소 배출가스 중 아황산가스를 중화염 형태로 제거하는 탈황제로 오랜기간 적용되어왔다. 시멘트의 원료로도 폭넓게 사용하는 석회석은 초미분말(submicron) 상으로 분쇄하고, 분급하는 기계적 기술이 개발되어 제지 산업에서 고급 용지의 표

[†] Corresponding Author: Kyung Hee University,
Department of Environmental science and engineering, 1732, deogyong-daero,
Giheung-gu, Yugin-si, Gyeonggo-do
Tel: +82-31-201-2485 e-mail: ymj@khu.ac.kr

Table 1. Identification of Test Calcium Sources

Sample ID	시료 내용	pH
SL (Slaked Lime)	Ca(OH) ₂ -based liquid slaked lime (20 v/v%)	12
ML (Milk of Lime)	CaCO ₃ -based liquid milk of lime (20 v/v%)	10.5
ML-1.0	ML+1.0 v/v%-Ca promoter	12.2
ML-2.5	ML+2.5 v/v%-Ca promoter	12.2
ML-4.25	ML+4.25 v/v%-Ca promoter	12.4
ML-8.5	ML+8.5 v/v%-Ca promoter	12.5

Table 2. pH and Ion Contents of Test Wastewater

Component (mg/L)	pH	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Wastewater	2.7	1,500	237	3,200

면처리용 또는 재생지용 충진제로서 활용되기도 한다. 그러나, 부가가치가 높은 분야임에도 불구하고, 침강성탄산칼슘원으로서의 석회석은 그 수요가 급격히 감소하면서 새로운 고부가가치 적용처를 발굴하는 과정에 있다.

따라서 본 연구에서는 확대되고 있는 국내 반도체 제조와 유기박막 패널 제조산업에서 발생하는 폐수가 다량의 산성물질을 포함하고 있는 바, 이를 중화하기 위한 소재로서 미분말 석회석 칼슘원을 적용해 보고자 하였다. 특히 환경에 대한 관심이 증대하고, 기준이 엄격해지면서 무기유해물질인 불소성분을 제어하는 기술적 진보가 필요하다. 실제로 3-4 mm로 분쇄한 석회석 칼럼필터는 불소이온 농도를 2 mg/L 까지 낮출 수 있다는 연구보고가 있다[14]. 기존의 액상 소석회를 보완할 수 있는 초미분말상 석회석을 슬러리화하여 산성폐수를 중화시키면서 불소이온농도를 낮추는 단계적 공정을 고찰해보았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 석회석 슬러리 시료는 국내 석회석 생산전문회사인 G사로부터 미분말상 석회석 함량이 77 v/v%인 현탁액 상태로 제공받았다. 수용액상 석회석 시료는 현장 폐수처리를 위하여 기존에 사용되고 있는 액상소석회(Ca(OH)₂)의 고형분 함량과 동일하게 유지하기 위해서 증류수로 20 v/v%로 희석시켰다. 아울러 대조군인 액상 소석회의 성능과 유사하도록 석회석 현탁액에 칼슘을 주성분으로 하는 증량제(Ca-promoter)를 첨가하여 폐수중화능력과 불소성분 제거효율을 비교고찰 해보았다. 본 연구에서 준비한 칼슘원의 시료명칭을 Table 1에 정의하였다.

현재 주요 전자산업 폐수 처리에 적용되고 있는 액상 소석회(SL) ((주)범우, 대한민국)를 대조물질로 선택하여 ML과 개량형(ML) 시료들과 비교평가 하였다. 시험대상 폐수는 실제 전자산업체의 제조공정에서 나오는 폐수를 공급받았으며, 폐수의 주요물성을 Table 2에 나타내었다. 원 폐수의 pH는 2.7이었으며, 평균 1,500 ppm의 불소이온이 발견되었다. 그외 산성이온으로서 질산이온(237 ppm)과 황산이온(3,200 ppm)이 검출되었다.

2.2. 실험방법

불산이 함유되어 있는 산성폐수에 녹지 않는 PP (polypropylene) 재질의 플라스크에 폐수를 보관하였으며, 중화 및 불소이온 제거실험은

6개의 임펠러(impeller)가 장착되어 있는 Jar-tester를 이용하였다. 혼합 반응은 최대 220 rpm까지의 속도로 교반시키며, pH 변화와 현탁도를 고찰하였다. 시료 투입 후 반응시간은 1 h으로 지정하였으며, 반응이 끝난 후 30 min 동안 고형물을 침전시켜 0.45 µm 석영필터로 여과한 후, 상등액과 슬러지를 분리해서 추출하였다.

2.3. 측정분석

초기 폐수와 칼슘원들과의 혼합반응이 진행되는 최대 8 h 동안의 수소이온농도 변화량은 pH 측정기(Oakion, Eutech, pH700, Singapore)로 측정하였으며, 매 실험마다 표준용액으로 보정하였다. 반응 후, 여과하여 분리시킨 상등액과 슬러지는 IC (ion chromatography, Metrohm JL Science, 883 Basic IC Plus, Switzerland)와 XRD (X-ray diffractometer; D8 Advance, Bruker, UK)로 각각 분석하였다. 슬러지는 syringe filter (0.2 µm)로 다시 여과한 후, IC에 주입하여 불소이온 농도 및 기타 이온상 물질의 농도값을 측정하였다. 여과 분리한 슬러지는 105 °C 오븐에서 수분을 제거한 후, 데시케이터에 보관하였으며, XRD 분석을 통해 슬러지 내 화합물의 구성변화를 관찰하였다. 한편, 칼슘원 시료들을 각각 폐수에 투입하여 충분히 흔들어 분산시킨 후, 1 h 동안 정치한 후, 광학탁도계(Turbidimeter TN-100, Eutech, Singapore)를 이용하여 수용액의 탁도를 측정하고, 입자상 물질이 가라앉은 양을 매 스킬린더의 눈금을 읽음으로써 침전속도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 불소이온을 포함하고 있는 폐수 처리는 3단계 이상을 거치고 있다. 우선 폐수에 소석회를 투입하여 pH를 조절함으로써 폐수에 용해되어 있는 불소이온이 칼슘이온과 혼합되어 불화칼슘으로 침전되게 한다. 두번째 단계에서는 응집침전조에서 이루어지는데, 불화칼슘이 알칼리성의 낮은 용해도 물질이기 때문에 쉽게 분리시킬 수 있다. 세 번째 단계에서는 회수된 슬러지를 탈수시켜 부피를 낮추는 단계이다. 본 연구에서는 기존의 액상소석회를 보완할 수 있는 초미분말상의 석회석을 슬러리화하여 산성폐수를 중화시키면서 불소이온 농도를 낮추는 첫 번째 단계를 대상으로 고찰해보았다.

3.1. 칼슘원 슬러리의 수용액상 분산고찰

제조한 칼슘원 시료들의 pH는 Table 1에 요약했듯이 상업용 액상 소석회(SL)와 유사한 12에 도달하였다. 산화칼슘을 주 원료로 하는 증량제(Ca-source)를 1% 이하로 혼합한 시료의 경우, pH는 11.8-12까지 상승하지만 폐수의 중화능이 현저히 낮았는 바, 본 연구에서는 고려하지 않았다. 아울러 액상소석회의 평균 입자크기는 1.02 µm이었으며, 석회석 슬러리의 입자는 0.96 µm를 보여주었다. 이러한 예비실험 결과를 토대로 본 연구에서는 액상에서의 칼슘원들의 분산형태와 폐

Table 3. Observation of Particle Sedimentation Rate Based on Slurry Turbidity

Parameter	Sample	SL	ML	ML-1	ML-2.5	ML-4.25	ML-8.5
pH		7.2	7.4	7.8	8	7.8	7.6
Input (%)		5.4	10	10	4	3	2
Turbidity (NTU)		11.50	106	92	90	44	40
Sedimentation rate (mL/hr)		1.67	2.08	2.0	2.04	2.02	1.98

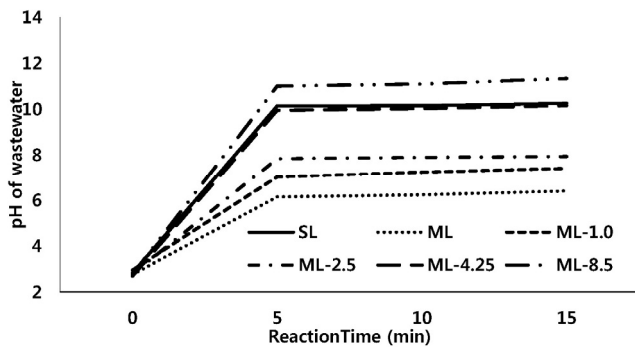


Figure 1. pH values of wastewater with reaction time for each Ca-source (10%).

수중화능, 불소이온제거효율 등에 초점을 두어 고찰해보았다. 시료폐수의 pH를 중화점인 pH 7-pH 8을 유지할 수 있는 첨가량을 정하여 Table 3에 요약한 바와 같이 서로 다른 양을 투입한 후, 슬러리 입자의 침전속도를 고찰해보았다. 폐수 중화에 필요한 양은 부피 기준으로 액상소석회(SL)은 5.4 v/v%, 석회석슬러리(ML)는 최대 10 v/v%에서 2 v/v%로 나타났다. 즉, 산화칼슘 증액제의 비율이 높은 시료일수록 폐수를 중화시키는데 필요한 양은 현저히 적은 것을 알 수 있다. 분산 시작 1 h 후, 수용액의 탁도는 액상소석회의 경우, 11.5 NTU이었으며, 석회석슬러리(ML)는 최고 106 NTU까지 유지되고 있었다. 비교적 적은 양의 시료가 투입된 ML-8.5는 40 NTU로 나타나 상대적으로 맑은 수용액을 보여주었다. 침강성석회석 특성을 지니고 있는 본 연구의 시험시료인 석회석 미립자들이 기존의 소석회입자들보다 장시간 분산되어 있었으며, 한편으로는 수용액 중에서 탄산칼슘이 해리되면서 이산화탄소 분자가 가스상 기포를 지속적으로 발생시키기 때문에 슬러리 입자의 침전을 방해하며 상등액을 혼탁하게 하는 것으로 추측되었다. 그러나 중력에 의한 자유낙하에 준하는 입자들의 침전속도는 육안관찰을 통한 산출로 매우 정밀한 측정은 가능하지 않았고, 투입량에 관계없이 석회석 미분말은 1.98 mL/hr에서 2.08 mL/hr의 침전율을 보여주었다.

결국, 칼슘원 입자들의 분산시간이 폐수 내에서 길어질수록 수용액 상에 존재하는 불소이온들과의 접촉확률이 증가하고, 이에 따른 중화염의 형성 가능성이 높아질 것으로 사료된다. 따라서 미세입자로 구성된 석회석 슬러리의 분산 및 반응효과가 펠렛형 석회석 흡착층 대비 훨씬 우수할 것으로 판단된다[15].

3.2. 칼슘원 투입량에 따른 폐수 pH 변화

Figure 1은 각각의 칼슘원 시료를 폐수에 투입하였을 때, 반응시간에 따른 폐수의 pH 변화를 비교한 결과이다. 대부분의 경우, 폐수의 pH는 칼슘원을 투입하자마자 빠르게 증가하였다. 초기 pH가 12인 액상소석회(SL)는 반응 시작 5 min 이내에 폐수의 pH를 12까지 상승시

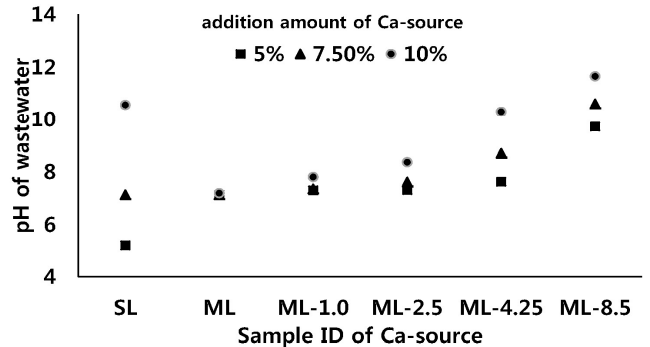


Figure 2. pH values of wastewater depending on addition amount for each calcium source.

켰다. 특히 액상소석회는 용해도가 높으므로 수용액상에서 염기성을 강하게 유도하는 수산화기(OH⁻)가 다량 형성되면서 산성폐수의 pH를 급격히 상승시키는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 석회석 슬러리(ML)는 초기 5 min 동안 크게 pH가 상승하지만 그 이후 상승률은 매우 저조한 것으로 나타났다. 즉, Figure 2에서도 볼 수 있듯이 1 h까지의 반응 후에도 pH는 7.0 이상을 넘지 못하는 것으로 나타났다. 이는 석회석의 용해도(0.013 g/L)가 상온에서 소석회(1.73 g/L)에 비하여 현저히 낮을 뿐만 아니라 Ca의 함량도 액상소석회가 50%인 반면, 석회석 슬러리의 시료들은 36%에 불과하여 궁극적으로 수용액 상에서의 pH 증가에 대한 기여율이 낮을 수밖에 없다. 그럼에도 불구하고 침강성석회석 시료들을 초미분쇄하여 수용액상에서의 분산을 극대화시킴으로써 현탁액의 pH를 10.5로 유지할 수 있었던 것은 증량제로 투입된 생석회의 영향이 클 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 산화칼슘을 주성분으로 하는 증량제를 첨가하여 기존의 액상소석회(pH 12)와 유사한 수준의 수소이온농도값을 얻어 산성폐수의 중성화 실험에 적용하였다. 이러한 증량제의 함유량에 따라 반응초기 pH 증가율과 1 h 후 pH 값이 비례관계에 있음을 밝혀냈다. 즉, ML-8.5는 석회석슬러리(ML)보다 훨씬 빠른 증가율과 최종 수소이온농도 값(11.8)을 보여줄 수 있었다.

한편, 액상소석회는 초기 반응에서 급격히 pH가 12 부근까지 증가하여 최대치를 유지하였다. 이는 액상의 기존 소석회뿐만 아니라 시험용 석회석 슬러리 시료 또한 폐수의 pH를 증가시키기에는 한계가 있을 것이라고 사료된다. 또한 Figure 2에서 살펴보았듯이 폐수에 대한 칼슘원 슬러리의 투입량이 증가할수록 pH는 분명한 효과가 발견되고 있었으나 입상의 칼슘원 시료 투입량이 많을수록 처리된 폐수에 잔류할 수 있는 칼슘화합물이 관거 내부에서 스케일을 형성할 수도 있고, 최종 처리장에서의 슬러지 처리비용이 증가하는 원인이 될 수 있다. 이러한 현상의 배경을 토대로 폐수의 pH가 7 부근의 중성을 유지할 때, 불소제거율이 90% 이상이라는 보고가 있었다[5]. 따라서 칼슘원 시료를 투입하여 폐수의 pH를 7-8로 유지할 때가 최적 투입량이

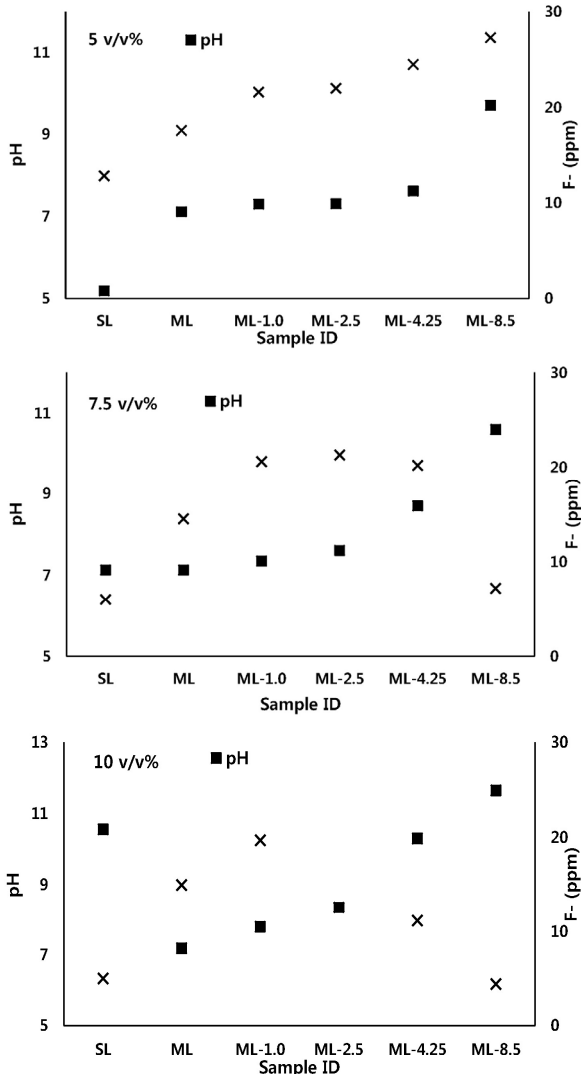


Figure 3. Variation of pH value and fluorine ion of wastewater as a function of addition amount for each Ca-source.

라고 판단하였으며, 잠재적인 불소제거효율이 가장 높을 것으로 사료되었다.

3.3. 칼슘원 투입에 의한 불소제거효율 고찰

Figure 3은 시험대상 폐수에 시료를 투입한 후 1 h까지 반응을 진행시킨 후, pH와 불소농도변화를 동시에 고찰한 결과로서 칼슘원 시료 투입량은 각각 5, 7.5, 10 v/v%로 설정하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 액상소석회(SL)는 투입량이 증가할수록 pH가 눈에 띄게 증가하였으며, 폐수의 불소이온농도는 초기 1,500 ppm에서 10%를 투입하였을 때 5 ppm까지 감소된 것으로 나타났다. 소석회의 수산화기는 수용액 상에서 이온화가 되는 경향이 크기 때문에 강한 염기성을 띤다. 따라서 강산성 폐수가 중화점을 지나 점차 염기성으로 변화한 것으로 보이며, 칼슘은 불소이온과 반응하여 CaF₂의 중성염 형태로 침전되면서 수용액 중의 불소농도를 감소시킨 것으로 사료된다.

반면에 석회석 슬러리(ML) 시료의 경우에는 투입량을 증가시키어도 불구하고, pH와 불소이온 농도가 큰 변화가 없었다. 즉, 투입량을 5%에서 10%까지 증가시켰을 때, 불소이온은 17.5 ppm에서 15 ppm

으로 감소하였을 뿐이며, 이는 초기 폐수의 불소농도가 1,500 ppm임을 감안하면 변화량이 크지 않은 것이다. 한편, 본 연구의 석회석 슬러리를 개량하기 위해 칼슘성분의 증량제를 투입하여 제조한 개발시료(ML-)는 증량제 함량에 따라 불소이온 농도값의 변화가 다양하게 나타났다. 즉, ML-4.25와 ML-8.5에서 투입량이 증가할수록 pH가 현저히 증가하였으며, 폐수 내 불소이온농도 또한 점차 감소한 것으로 나타났다. 특히 ML-8.5 시료의 경우 10%를 투입하였을 때 약 4.4 ppm까지 불소농도가 감소하였다. 이 값은 액상소석회(SL)를 10% 투입하였을 때와 비슷한 효과임을 알 수 있다.

국내 폐수처리장 방류수 배출기준에 의하면 청정지역을 제외한 기타지역에서 불소화합물의 규제 농도는 15 ppm으로서 액상소석회 및 개발시료들(ML-4.25, ML-8.5)은 규제기준을 만족할 수 있는 것으로 보인다. 그러나 실제 현장에 적용하기 위해서는 관리농도를 기준보다 더 낮게 유지하여야 하고, 2-3차 추가적인 처리공정이 적용되는 게 일반적이다.

전자산업공정에서 발생하는 폐수에는 불산 뿐만 아니라 다양한 유해성분이 함유되어 있다. 본 연구에서는 불소제거를 목표로 두었지만, IC 측정 시 황산이온(SO₄²⁻)이나 인산이온(PO₄³⁻) 등은 거의 제거되지 않은 것으로 나타났다. 따라서 기타 산성이온은 추가적인 흡착이나 이온교환 공정 또는 규모에 따라 미생물을 이용한 처리를 통하여 제거하곤 한다. 이러한 까닭에 현장에서는 단계적으로 처리함으로써, 불소뿐만 아니라 다양한 산성화합물을 제거하여 방류수 기준에 맞추어 최종 배출될 것으로 추측된다. 그렇기 때문에 1차적인 처리에 해당하는 석회침전법으로 제거된 후, 잔존하는 불소성분은 단계적으로 추가적인 처리를 거침으로써 폐수에 포함되어 있는 유해성분을 충분히 감소시킬 수 있을 것이라고 사료된다.

3.4. 불소이온의 제거 기작 고찰

3.4.1. 화학평형모델을 사용한 불소이온 제거 해석

포괄적인 열역학적 데이터를 기초로 미국의 EPA (Environmental Protection Agency)에서 개발한 화학평형모델 가운데 하나인 Minteq 모델(Visual Minteq version 3.1)은 반응조건에 따른 수용액상의 이온 형태의 변화와 용해도, 고체 평형상 등을 유추할 수 있는 기법이다. 본 연구에서는 대상폐수의 상상과 칼슘원 시료의 농도값들을 입력하여 시험폐수의 pH 수치를 변화시키면서 수용액상에 존재하는 이온상 불소와 칼슘성분의 반응으로부터 생성될 수 있는 화합물을 추정하고자 하였다. 이때 얻어지는 포화지수(saturation index)는 폐수와 고체상 침전물이 용해되면서 평형을 이루는 상태의 포화안정도를 의미하는 상대적인 값이다.

Figure 4는 액상소석회, 석회석 슬러리 및 개발시료의 화학조성과 첨가량을 폐수조성에 입력하여 계산한 결과이다. 그중 석회석 슬러리(ML)와 개발시료의 주성분인 탄산칼슘은 수중에서 해리되어 다량의 Ca²⁺와 CO₃²⁻를 생성시키는 것을 알 수 있다. 이로 인하여 수용액의 경도와 pH가 동시에 증가하게 되는데, 이는 수중의 화학평형에 영향을 주며, 칼슘이온의 존재 형태와 용해도에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다. 또한 폐수가 강산성일 경우, 불소성분은 H₂F₂의 형태로 존재할 수 있다. 이후 pH가 증가할수록 불소이온이 더 활발하게 해리되면서 수용액의 pH가 4 이상이 되면 불소성분이 이온형태로 주로 존재하는 것을 확인하였다. 불산이 함유되어 있는 수용액의 pH가 5 이상으로 증가하는 것으로 미루어볼 때 폐수 내 불산은 불소이온과 수소이온으로 완전히 해리되었다고 판단할 수 있다. Figure 4의 (a) 액상소석회(SL), (b) 석회석 슬러리(ML), (c) 증량제 첨가시료(ML-8.5)를

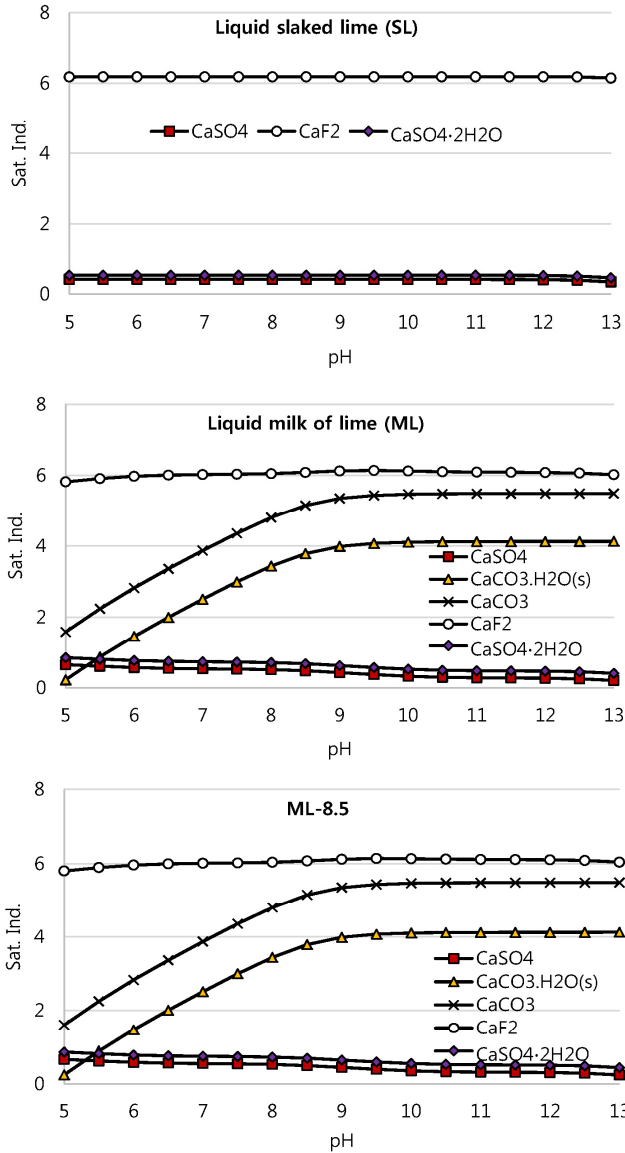


Figure 4. Predicted precipitate composition as a function of pH.

폐수에 첨가하였을 때, pH 5~13의 조건에서 CaF₂ 형태로 침전되는 불소의 양이 거의 일정하였으며, 이는 시료 투입 후 빠른 중화반응으로 인하여 CaF₂를 형성하고, 수중의 pH도 증가하면서 중성으로 변화되는 것으로 판단된다.

한편, (b) 석회석 슬러리(ML)와 (c) ML-8.5의 경우, calcite 등 CaCO₃에 해당하는 aragonite, vaterite 등 뿐만 아니라 방해석 등도 잠재적인 생성물로 포함되었지만 본 연구의 관찰대상인 CaCO₃ (calcite)를 중심으로 관찰하여 기타물질은 제외시켰다. ML과 ML-8.5는 CO₃ 이온에 의한 영향으로 나타난 화합물이 액상소석회보다는 많았지만, Figure 4 (a) 결과와 마찬가지로, pH가 증가하면서 침전물의 양이 점차 증가된 것으로 나타났다. 이는 칼슘원이 투입되자마자 CaF₂가 형성되어 폐수의 pH가 증가함에도 불구하고 침전물의 양은 차이가 나지 않는 것으로 보인다.

한편, 약 3,200 ppm 수준으로 존재하는 황산이온의 영향으로 일정한 양의 칼슘이온이 황산칼슘염(CaSO₄)을 형성하는 것으로 나타났다. 그

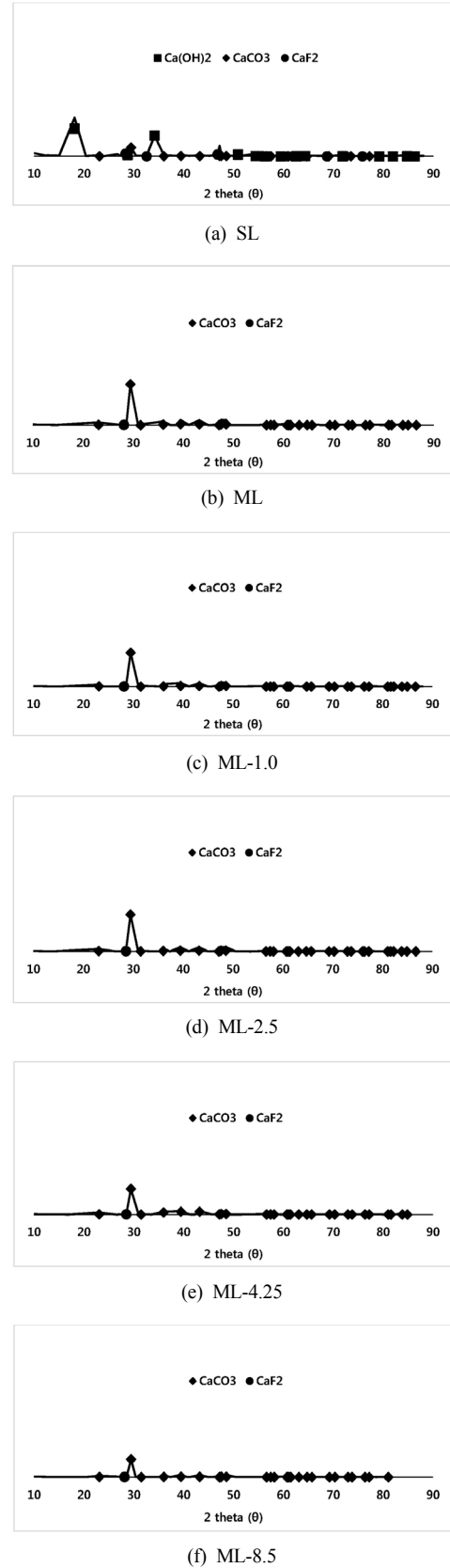


Figure 5. XRD diffractograms of neutralized sludge with addition of calcium source.

러나 pH 증가와 더불어 황산칼슘의 합성량은 다소 줄어드는 경향이 있었으며, 미반응 석회석이 pH 9 이상에서 일정량을 유지한 채 배출될 수 있음을 보여주었다.

3.4.2. XRD에 의한 침전물의 화학적 구조관찰

폐수 내 칼슘화합물 시료를 투입하였을 때 수중의 불소이온과 칼슘이온이 반응으로부터 CaF₂ 형성여부를 관찰하고자 하였다. XRD 분석을 위하여 폐수를 여과하여 얻은 슬러지를 수질공정시험법상의 부유물질(suspended solid, SS) 건조방법과 동일하게 준비하였다. Figure 5는 분석한 XRD 결과를 (a) 액상소석회(SL), (b) ML, (c) ML-1.0, (d) ML-2.5, (e) ML-4.25, (f) ML-8.5로 각각 구분하여 요약하였다. 화학평형 모델에서도 예측할 수 있듯이 CaF₂는 불소 함유폐수에 칼슘화합물의 투입과 함께 빠르게 형성되는 것으로 알려져 있다[16]. ML을 포함하여 제조시료의 슬러지를 비교하였을 때, 대부분의 결정상 물질은 CaCO₃가 상당부분을 차지하고 있는 것으로 보여진다. 또한 이는 시료에 따라서 분석 시 나타나는 피크의 형태가 차이가 있을 수 있으나, reference와는 큰 차이는 보이지 않았다. 또한 CaF₂ (●)는 미량으로 보이지만, 이는 상대적으로 크게 나타나는 CaCO₃의 피크로 인한 것으로 보인다. 이를 통하여 시료의 슬러지 내에 CaF₂가 형성되어 소량 함유되어 있는 것으로 판단하였으며, 제조시료를 폐수에 투입하였을 경우 불소이온이 칼슘이온과 반응하여 슬러지로 분리되어 제거된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 반도체를 비롯한 전자산업 공정 내에서 발생하는 산성폐수로부터 불소성분을 제거하기 위하여 초미분말상 석회석 현탁액을 알칼리 칼슘원으로 적용하는 실험을 실시하였다. 기존의 현장에서 사용 중인 액상 소석회와 시험대상 칼슘원을 상호비교하며 pH와 불소이온농도 변화량을 포괄적으로 관찰하였다. 초기 pH가 2.8인 폐수를 pH 7.5-8.0 부근으로 중화시키기 위하여 필요한 칼슘원의 양은 액상소석회(SL)가 약 7.5 v/v%인 반면, 석회석 현탁액(ML-8.5)은 약 2 v/v% 투입되었다. 준비한 칼슘원의 시험투입량에 대하여 모두 최종 불소이온농도는 20 ppm 이하를 유지할 수 있었으나, 최종 방류수 배출기준(6-10 ppm)에 부합되기 위하여는 추가적인 처리가 필요한 것으로 사료된다. 폐수 내 불소성분은 미세입자상 석회석 입자에 다량 흡착제거되는 것으로 사료되지만, XRD 결과에서 볼 수 있듯이 액상 소석회에 비하여 보다 분명한 불화칼슘(CaF₂)의 형태로 고정시키는 양이 많은 것으로 나타났다. 본 연구에서는 대량 생산되는 초미세 석회석 분말을 활용할 수 있는 새로운 환경용도의 가능성을 도출하였으며, 절대 투입량을 감소시킴으로써 폐수처리 공정의 운전성과 환경안정성을 도모할 수 있을 것으로 판단되었다.

감 사

실험연구를 지원해주신 (주)GMC에 감사드리며, 2015학년도 경희대학교 연구비 지원(IC 분석기)에 감사드립니다(KHU-20152127).

References

1. K. Yamasaki, Method for waste water treatment using calcium carbonate mineral and microorganisms in combination, *US Patent* 5,580,458A (1996).
2. N. K. Mondal, R. Bhaumik and J. K. Datta, Fluoride adsorption by calcium carbonate, activated alumina and activated sugarcane ash, *Environ. Process.*, **3**(3), 195-216 (2016).
3. N. M. Rao and C. S. Bhaskaran, Studies on defluorination of water, *J. Fluor. Chem.*, **41**, 17-24 (1988).
4. G. Lee, C. Chen, S. T. Yang, and W. S. Ahn, Enhanced adsorptive removal of fluoride using mesoporous alumina, *Microporous Mesoporous Mater.*, **127**(3), 152-156 (2010).
5. D. Dayananda, V. R. Sarva, S. V. Prasad, J. Arunachalam, and N. N. Ghosh, Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water, *Chem. Eng. J.*, **248**, 430-439 (2014).
6. L. D. Benefield, J. F. Judkins, and B. L. Weand, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, p. 405-421, Prentice-Hall, USA (1982).
7. H. C. Genuino, N. N. Opembe, E. C. Jnjagi, S. McClain, and S. L. Suib, A review of hydrofluoric acid and its use in the car wash industry, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1529-1539 (2012).
8. G. W. Nam, Treatment of Fluorine in Semiconductor Wastewater with CaF₂ Crystallization Method, MS Thesis, Chungbuk University, Cheongju, Korea (2009).
9. M. J. Lee, S. J. Park, C. G. Kim, and T. I. Yoon, Defluorination of wastewater using by calcium chloride and alum, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **24**, 2151-2161 (2002).
10. K. C. Cho and S. I. Lee, Desulfurization characteristics of domestic limestone, *J. Korean Soc. Environ. Adm.*, **9**, 257-264 (2003).
11. J. Y. Jung, Treatment of wastewater containing high concentrations of fluoride, *Korean Patent* 1020110100829 (2013).
12. X. Fan, D. J. Parker, and M. D. Smith, Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Res.*, **37**, 4929-4937 (2003).
13. S. H. Kim, K. Y. Kim, H. D. Ryu, and S. I. Lee, Effect of calcium sources for treatment of wastewater containing high fluoride, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(5), 307-313 (2011).
14. E. J. Reardon and Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(15), 3247-3253 (2000).
15. S. K. Nath and R. K. Dutta, Fluoride removal from water using crushed limestone, *Indian J. Chem. Technol.*, **17**, 120-125 (2010).
16. N. Salah, N. D. Albarbi, S. S. Habib, and S. P. Lochab, Luminescence properties of CaF₂ nanostructure activated by different elements, *J. Nanomater.*, **2015**, 1-7 (2015).