

인산염 및 불소폐수 처리제로서의 희토류 화합물 적용에 관한 연구

김진화 · 신성혜 · 송혜원 · 김동수 · 이상모* · 권영식**

이화여자대학교 공과대학 환경공학과

*대백신소재 기술개발연구소

**수원과학대학 환경공학과

(2000년 2월 17일 접수, 2000년 3월 24일 채택)

Application of Rare Earth Compounds for the Treatment of Phosphate and Fluoride in Wastewater

Jin-Wha Kim · Sung-Hye Shin · Hye-Won Song · Dong-Su Kim ·
Sang-Mo Woo* · Young-Shik Kwon**

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

**Dai Beck Advanced Materials Co.*

***Department of Environmental Engineering, Suwon Science College*

ABSTRACT

Applications of lanthanum ion and crude rare earth chloride to the phosphate wastewater and fluorine wastewater, respectively, as treatment agents were studied. For the investigation of phosphate removal characteristics according to the amount of lanthanum ion, initial phosphate content was decreased by about 50% when molar ratio of $[La^{3+}]:[PO_4^{3-}-P]$ was 0.25 and nearly all of phosphate was removed when the molar ratio of $[La^{3+}]:[PO_4^{3-}-P]$ to be doubled. The removal of phosphate by La^{3+} appeared to reach equilibrium state rapidly, and it was exothermic reaction since the removed amount of phosphate was diminished somewhat when the reaction temperature was increased. The zeta potential of combined particulate compound of lanthanum ion and phosphate was located for its isoelectric point at pH 5.5 and the turbidity of treated wastewater was found to vary according to the pH in a similar manner as the absolute value of zeta potential of the combined particulate compound did. For the treatment of fluorine wastewater by crude rare earth chloride, the remaining fluorine content after treatment decreased as the dosage of crude rare earth chloride increased. Whereas, the turbidity of treated wastewater and the amount of sludge generated were shown to increase as more crude rare earth chloride

was added. The remaining fluorine content and the turbidity of treated wastewater were decreased and the amount of sludge generated was observed to increase according the increase of coagulant dosage under the condition of constant input of crude rare earth chloride.

Key Words : Rare Earth Wastewater Treatment Agent, Phosphate Wastewater, Fluorine Wastewater, Zeta Potential, Turbidity, Sludge Amount

요 약 문

인산염 폐수와 불소폐수를 대상으로 각각 La^{3+} 를 주성분으로 하는 회토수처리제와 조염화회토화합물로 제조된 수처리제를 적용하는 방안을 검토하였다. La^{3+} 의 인산염 농도 대비 투입물비에 따른 인산염의 제거양상을 조사한 결과, 투입물비 0.25에서 약 50% 정도의 인산염이, 그리고 투입물비 0.5 에서 대부분의 인산염이 제거되는 결과를 보였다. 회토수처리제에 의한 인산염 이의 제거반응은 평형에 신속히 도달하였으며, 온도증가에 따라 인산염의 제거율이 다소 감소하는 경향이 관찰되어 발열반응의 특성을 나타내었다. 회토-인산 결합체의 제타전위는 pH 5.5를 경계로 그 이하에서는 양의 값을, 그리고 그 이상에서는 음의 값을 가지는 것으로 파악되었으며 pH에 따른 제타전위 절대치의 증감과 탁도의 증감은 유사한 경향으로 변화하였다. 불소폐수에 대한 조염화회토 수처리제의 적용에 있어서는 수처리제의 투입량 증가에 따른 잔류불소농도의 감소 및 탁도와 생생슬러지량의 증대현상이 관찰되었으며, 수처리제의 투입량이 고정된 상태에서 응집제량의 변화에 따른 불소처리효과에 대한 검토에서는 응집제의 투입량이 증가됨에 따라 잔류불소량 및 탁도는 감소하고 슬러지 발생량은 증가하는 경향이 파악되었다.

주제어 : 회토수처리제, 인산염폐수, 불소폐수, 전기영동도, 탁도, 슬러지량

1. 서 론

최근 산업의 발전으로 인해 발생하는 다양한 산업 폐수에 의한 자연계의 환경파괴가 사회적으로 문제를 일으키고 있다. 그러한 오염물질 중 하나인 인은 합성세제, 분뇨, 가정하수 및 공장폐수, 그리고 농지에 사용된 비료 등에 많이 함유되어 있으며 부영양화의 원인물질로 잘 알려져 있다. 불소의 경우에 있어서도 불소이온이 철 또는 비철제련, 요업, 유리, 전자, 혹은 표면처리공업 등의 다양한 분야에서 발생하는 공업폐수 내에 함유되어 최근 강화된 환경규제를 훨씬 상회하여 배출되는 추세로 인해 이의 처리가 심각한 문제로 대두되고 있는 실정이다. 인과 불소를 제거하는 기존의 공법을 살펴보면 인은 물리적 방법, 화학적 방법, 그리고 생물학적 방법 등이 적용되고 있으며, 대표적인 처리법으로는 2차 처

리된 처리수를 3차 처리 시스템으로 옮겨 소석회와 같은 화학약품으로 잔류하고 있는 인을 침전제거시키는 방법이 주종을 이루고 있다. 불소를 제거하는 방법으로는 Ca 화합물 첨가법, Ca와 Al 화합물을 순차적으로 사용하는 방법, 이온교환수지와 활성알루미나를 사용하는 방법, 그리고 회토류 수산화물을 불소이온 흡착제로 이용하는 방법 등이 알려져 있다. 이와 같이 인과 불소 두 경우 모두 Ca 화합물을 사용하여 처리하는 것이 주된 방법으로 간주할 수 있는데, 이는 폐수에 함유된 인 혹은 불소를 증감속과 동시에 제거할 수 있으므로 대용량의 폐수를 처리할 때 특히 유용하게 적용될 수 있는 방법이다. 그러나, 이러한 처리법은 초기 설비투자비가 고가이고, 약품이 이룬 당량비에 대한 양의 수배 이상 과량 투입되어야 하기 때문에 처리 후 잔사가 다량 발생하는 단점을 지니고 있다. 이러한 이유로 인의 경우

에 있어서는 화학적 침전의 대체수단으로 여러 생물학적 공정들이 개발되고 있으며^{1,2)} 또한, 인 축적성이 강한 물질에 의한 인산염 제거 방법^{3~5)}과 폐기물을 재활용에 의한 처리 방법^{6,7)} 등이 활발하게 연구되고 있다. 불소의 경우에 있어서도 상기와 같은 문제점으로 인해 기존의 방법을 대체할 수 있는新工艺의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

본 연구는 인산염과 불소를 대상으로 하여 소석회를 이용하는 기존의 처리법에 대한 대안을 마련하고자 이들 각 오염물에 대한 화학적 친화력이 크고 수중에서의 침전의 안정성이 높은 희토류 화합물을 이용하여 폐수내 인산염 인 및 불소를 제거해 보고자 하였다. 희토류 원소는 란탄(원자번호57)부터 루테튬(원자번호71)까지의 15 원소와 스칸듐 및 이트륨을 포함하며, 란타이온의 반지름은 1.061 Å이고 보다 무거운 루테튬 이온은 0.850 Å으로 희토류 이온들은 란타족 수축 현상으로 인해 거의 비슷한 크기를 가지고 있다. 또한 원자가가 모두 3 이므로 그 화학적 성질이 매우 비슷하며 거의 모든 희토류 광물 속에는 희토류 원소들이 적어도 소량씩은 존재하는 것으로 알려져 있다. 희토류 화합물은 경제적인 면에서는 소석회에 비해 단가가 다소 높은 단점이 있으나, 희토원소와 인산염 인 혹은 불소의 결합으로 발생하는 희토인화물과 희토불화물의 용해도적이 매우 낮아 수중에서 안정성이 큰 결합체를 형성하기 때문에 처리 대상 물질의 농도에 대해 당량적으로 처리가 가능하다는 장점이 있다. 따라서, 처리 후 발생하는 잔사의 양이 상당히 감소될 것으로 여겨지며, 인산염이나 불소의 처리에 있어 결합체의 pK_{sp} 값이 클수록 인해 기존의 소석회에 의한 처리보다 훨씬 효과적인 것으로 판단된다. 그리고, 희토류 화합물을 수처리제로 사용시 수처리제 비용면에 있어서는 근래에 중국 등지에서 부존자원으로 Monazite나 Bastnaezite 등의 희토원소 광물이 대량 개발됨에 따라 수처리제로서 사용가능한 정도의 순도를 가진 희토류 화합물을 저렴한 비용으로 국내에 대체수입하는 것이 가능하게 되었으며, 그 결과로 비용면에 있어서도 기존의 처리법과 비교할 때 상당한 경쟁력을 갖추고 있다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 기초조사를 통해 수행한 결과를 바탕으로 희토류 원소들 가운데 그 물리화학

적 성상이 가장 잘 알려져 있는 란타늄을 인산 폐수 수처리제로 적용하는 방안에 대해 검토하였다. 또한, 불소의 경우에 있어서는 조염화희토 화합물을 수처리제로 사용하는 방안에 대해 모색해 보았으며, 실제 처리 공정을 모사하여 그 처리방법을 검토하였다. 이의 결과로부터 희토류화합물을 이용한 인과 불소 제거에 있어 최적 조건을 확립하고 이를 실제 공정에 적용하는 방안과 그에 따른 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 인산염 인 제거 방법

본 실험에서 사용된 인산염 함유 폐수는 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.)를 60°C에서 2시간 건조시킨 후⁸⁾ 데시케이터 내에서 충분히 냉각하여 실험직전에 이를 pH 7.2의 완충용액으로 용해하여 제조하였다. 용매로서 pH 7.2의 완충용액을 사용한 이유는 희토-인산 결합반응의 정량적 해석을 위해서였다. 인산염 제거를 위한 희토류 원소 수처리제는 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Co.)를 80°C에서 건조시킨 후⁹⁾ 데시케이터 내에서 냉각시킨 다음, 이를 1.2 g 취해 완충용액(pH 7.2) 5 ml에 용해시켜 농축된 농도의 Stock Solution으로 제조하여 이를 동일한 pH의 완충용액으로 희석하여 적절한 농도로 조절한 후 사용하였다. 먼저 인산염 함유 폐수 500 ml에 수처리제 일정량을 micro-syringe로 주입하여 이를 Jar Tester에서 5분간 급속교반(200rpm)과 10분간 완속교반(30rpm), 그리고 30분간의 정치기를 거친 후 수표면으로부터 2 cm 깊이에서 상등액을 적당량 피펫으로 취하여 그 여과액을 분석하였다.

수용액 중 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 분석은 수질오염 공정시험방법에 의거하여 희토류 원소 수처리제에 의해 침전 제거된 후 폐수 중에 잔존하는 인산 이온을 몰리브덴산 암모늄과 반응시켜 생성된 몰리브덴산 암모늄을 염화제일주석으로 환원하여 몰리브덴 청을 형성시킨 후 이를 690 nm 파장에서 UV/Vis Spectrophotometer(Jasco Co., Model V-550)를 사용하여 측정하였다.¹⁰⁾

La³⁺와 PO₄³⁻-P간의 물비에 따른 인 제거율을 검토해보기 위하여 [La³⁺]:[PO₄³⁻-P]의 비율 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 등으로 변화시키고 각각의 경우에 대해서 인산염의 제거량을 산정하였다. 이 때 주입한 회토 수처리제의 양은 농도를 조절하여 물비에 관계없이 그 부피를 500 μl로 일정하게 유지하였다. 인산염 함유 용액의 초기 농도와 [La³⁺]:[PO₄³⁻-P] 물비에 따른 인 제거율을 알아보기 위해 인산염 용액의 초기 농도를 50, 100, 200, 300 ppm 등으로 변화시킨 후 각각의 농도에 대하여 물비를 0.5, 0.75, 1.0, 2.0로 달리함으로써 인 제거량의 변화양상을 살펴보았다. 시간에 따른 인 제거율의 변화에 있어서는 초기 농도 100 ppm의 인산염 인 용액에 대해 La³⁺와 PO₄³⁻-P의 물비를 1:1로 고정시킨 후 급속교반 시간을 10, 30, 60, 120, 180, 300초 등으로 달리하여 그 결과를 검토하였다. 온도의 영향에 대한 검토에 있어서는 시간에 따른 제거율 조사와 동일한 조건에서 용액의 온도를 25, 35, 45, 50℃ 등으로 조절하여 인산염 제거효율의 변화를 측정하였다.

수중 내 회토-인산 결합체의 적정 응집조건을 살펴보기 위하여 pH에 따른 탁도 및 전기영동도의 측정을 통해 결합체의 거동을 관찰하였다. 탁도의 측정에서는 인산폐수에 La³⁺ 수처리 용액을 주입한 후 1분간 200 rpm으로 급속교반시킨 다음 신속하게 pH를 2~12 범위로 조절한 후, 다시 5분간 동일한 속도로 급속교반 후 10분간 정치시켰다. 정치시킨 용액을 수표면으로부터 5 cm 깊이에서 20 ml씩 취하여 이를 다시 100배 희석하여 탁도계(HACH Model 2100A)로 탁도를 측정하였다. pH의 변화에 따라 형성된 회토인화물의 수중 전기적 거동의 변화

를 관찰하기 위해 탁도 측정의 경우와 동일한 시료를 대상으로 전기영동측정기(ZETA METER Co., Model 3+)를 사용하여 입자의 전기영동도를 측정하였다.

2.2. 불소 제거 방법

불소 제거 실험에 사용된 회토류 수처리제는 인산염 인 처리의 경우와는 달리 회토수처리제를 폐수처리에 사용하는 경우 경제성을 확보하는 방안을 강구하는 과정의 일환으로 모나자이트를 알칼리 fritting 법에 의해 분해하여 회수한 조염화회토(Crude Rare Earth Chloride)를 이용하였다. 알칼리 fritting 법이란 회토류 원소의 원료광물인 모나자이트와 분말상태의 NaOH를 1:0.9의 중량비로 혼합한 후 350℃에서 약 30분 정도 가열하면 모나자이트가 분해되어 회토류 원소들이 회수 가능한 형태로 전환되는 처리법을 의미한다.¹¹⁾ 이는 현재 중국 등지에서 저렴한 가격으로 용이하게 입수할 수 있는 것으로서 기존의 Ca 화합물 수처리제와도 비용면에 있어서 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 사료되는 화합물이다. 조염화회토는 주로 LnCl₃의 형태로 이루어져 있으며 그 화학적 조성과 원소별 회토류 함량은 Table 1과 2에 제시하였다.¹²⁾ 본 실험에서는 입수된 조염화회토를 특별한 전처리없이 증류수에 용해하여 사용하였다. 우선 조염화회토를 정확히 10 g 정량하여 1 l volumetric flask에서 증류수에 용해시킨 다음 증류수로 1 l 표선까지 채웠다. 이 용액을 다시 여과지로 감압플라스크에서 여과한 후 그 여액을 수처리제로 사용하였다. 불소함유폐수는 HF(Fisher Co.)를 이용하여 제조하였다.

Table 1. Weight percent of components constituting crude LnCl₃

Component	TREO*	ThO ₂	Acid insolubles	P ₂ O ₅	Others	Total
Wt. %	81.5	9.1	1.8	trace	7.6	100.0

* : Total rare earth oxide

Table 2. Relative chemical composition of rare earth elements in LnCl₃

Component	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	La ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺	Other
Wt. %	31.0	0.7	17.5	15.0	2.9	32.9

현재 산업체에서 발생하는 불소함유폐수의 경우 일반적으로 1차 반응조, 2차 반응조, 응집조, 그리고 침전조를 거쳐 불소를 처리하고 있으므로, 본 연구에서는 결과의 응용성을 고려하여 실제 불소처리 공정을 모사하여 그와 유사한 조건에서 희토수처리제를 적용하는 방안을 검토하였다(Fig. 1).

먼저 1차 반응조에서는 불소함유폐수 500 ml에 Ca(OH)₂ 일정량을 주입하여 불소를 1차적으로 침전 제거시킨 다음, 1차 반응조에서의 상등액을 2차 반응조로 이송하여 pH를 적절히 조절한 후 여기에 조염화희토 수처리제를 micro-syringe로 일정량 주입하고 5분간 급속교반(200rpm)을 하였다. 이를 다시 응집조로 옮겨 pH 조절제와 응집제를 투입하여 2차 반응조에서 생성된 희토불화물을 응집시켰다. 실험에 사용된 응집제로는 시약급의 Alum (Aluminum Sulfate, 8% Al₂O₃)과 PAC(Poly Aluminum Chloride, 10% Al₂O₃)를 사용하였고, 응집제의 투입량을 변화시키면서 불소 제거량 및 잔사 발생량을 검토하였다. 최종처리수의 잔류불소량은 불소이온전극(Orion 720A ion meter)을 이용하여 측정하였으며, 발생한 잔사는 상등액과 원심분리한 후 오븐에서 수분이 충분히 제거될 정도로 건조시킨 다음 그 무게를 달아 측정하였다. 또한, 수중 내 희토불화물의 희토류 수처리제 첨가량 및 응집제의 종류와 투입량의 변화에 따른 응집성을 검토하기 위해 탁도계로 탁도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인산염 인 처리

3.1.1. 물비 및 시간에 따른 인산염 제거 양상

인산염 폐수에 희토수처리제 적용시 초기 인산염 인의 농도를 달리하였을 때 25℃에서 [La³⁺]:[PO₄³⁻-P]의 물비에 따른 인 제거 양상의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 초기 인산염의 농도가 50 ppm 인 경우 La³⁺의 투입물비가 0.25일 때 잔류 인산염 인의 농도가 초기의 약 1/2 정도로 감소되었으며 물비가 0.5에서는

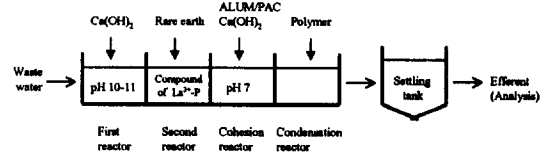


Fig. 1. Treatment procedure for F⁻ containing wastewater employed in the experiment.

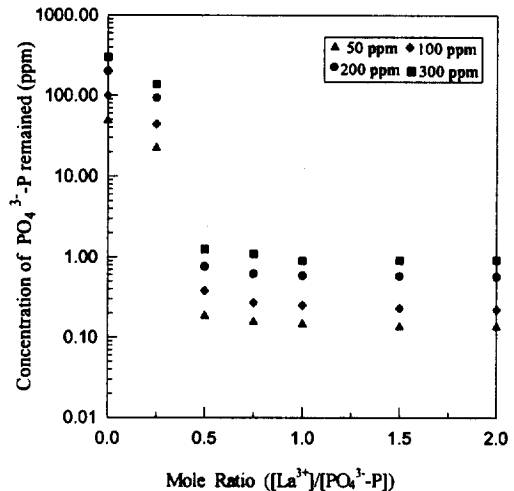
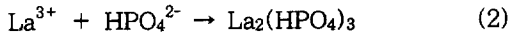
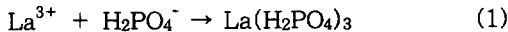


Fig. 2. The variation of remaining (PO₄³⁻-P) according to the mole ratios of [La³⁺]/(PO₄³⁻-P) at 25℃ for different initial phosphate concentration.

잔류농도가 0.19 ppm 정도로 인산염 인이 대부분 제거되는 것을 관찰할 수 있다. 그 이상의 투입물비의 경우에는 인산염 인의 제거율의 변화가 급격히 감소하고 있으며 1.0 이상의 물비에 대해서는 거의 일정한 잔류농도치를 보이고 있는 것으로 파악되었다. 즉, 0.5 이상의 물비에 대해서는 물비의 변화가 인 제거에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 인산염의 초기 농도가 다른 경우에 있어서도 전체적으로 50 ppm의 경우와 유사한 형태로 제거반응이 진행되고 있는 것으로 나타났으며, 투입물비가 1.0 이상에는 각 초기 농도에 있어 공히 인산염의 제거가 더 이상 일어나지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서, 실험에서 검토한 인산염의 농도 범위의 조건에서는 La³⁺ 투입물비가 1.0에서 수중에서의 희토-인산염 결합반응이 평형에 도달한 것으로 간주할

수 있다. 또한, 제거 반응이 평형에 도달되었다고 생각되는 조건에서의 각 농도 조건에 따른 인 잔류량의 상대적 비는 초기 농도의 비와 거의 유사한 것으로 측정되었는데, 이는 La^{3+} 에 의한 인산염의 제거 반응이 정량적으로 진행되었음을 의미하는 것으로 사료되어진다.

본 연구에서 인산염 폐수 조제에 사용된 정인산염은 수중에서 pH에 따라 3가지 형태의 음이온을 형성한다는 것이 잘 알려져 있다. 즉, pH가 증가함에 따라 protonation 반응이 순차적으로 진행되어 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , 그리고 PO_4^{3-} 의 3가지 형태의 음이온이 생성되게 된다.¹³⁾ La^{3+} 에 의해 수중 인산염이 제거되는 주된 과정은 위의 음이온들과 La^{3+} 의 결합반응에 의한 것인데(식 (1)~(3)), 인산음이온의 형태에 따라 La^{3+} 와 반응하는 반응비가 달라지게 된다.



실험에서 사용한 용매는 pH 7.2의 완충용액이었으므로 이 pH 조건에서는 이들 음이온 가운데 주된 이온종이 H_3PO_4 의 distribution diagram¹⁴⁾에 의거해 H_2PO_4^- 와 HPO_4^{2-} 로 이들은 각각 50% 정도의 농도비로 존재하게 된다. 따라서, 위의 반응식들 가운데 (1) 및 (2)식이 주된 반응기작으로 간주되며 이 식에 의거하면 수처리제로 투입된 La^{3+} 이온은 평균적으로 1:2의 몰비로 인산음이온들과 반응하게 되는 것으로 간주할 수 있다. Fig. 2의 결과를 살펴보면 $[\text{La}^{3+}]:[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}]$ 몰비가 0.25일 때 인산염인의 제거량이 초기농도의 약 50% 정도였으며 몰비 0.5 정도의 투입 조건에서는 거의 평형잔류량의 값을 보이는 것을 알 수 있는데 이는 이러한 반응기작과 잘 일치하는 결과인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 초기 인산염 농도가 100 ppm, $[\text{La}^{3+}]:[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}]$ 의 몰비를 1.0으로 조절한 상태에서 반응시간에 따른 인산염의 제거율을 관찰한 결과이다. 여기에서 반응시간은 급속교반시간을 의미한다. 이 결과를 살펴보면 반응시간이 매우 짧은 경우(10초)에도 인산염인의 제거율은 거의 99%를 상회하는

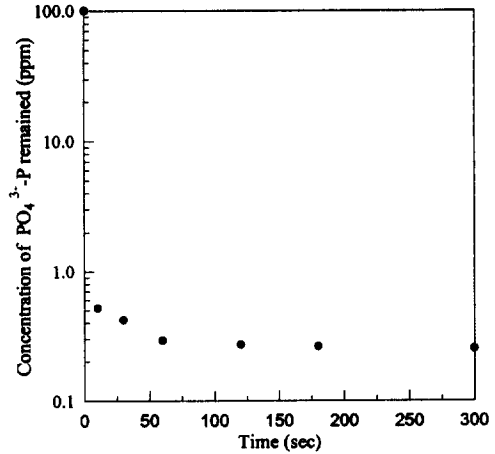


Fig. 3. The change of residual $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration at the initial of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration of 100 ppm as a function of reaction time at 25°C. The molar ratio of $[\text{La}^{3+}]:[\text{PO}_4^{3-}\text{-P}]$ was 1:1.

것으로 나타나고 있다. 이보다 반응시간이 증가하는 경우에는 제거율의 증가폭이 크게 둔화되고 있음을 알 수 있으며 실질적으로 120초 정도의 반응시간에서 회토-인산 결합체의 형성반응은 거의 평형에 도달하는 것으로 판단된다. 따라서, 회토류원소에 의한 인산염의 제거반응은 시간적으로 매우 신속히 진행된다는 것을 알 수 있으며, 이러한 점은 본 연구결과의 실제 공정에 대한 적용성을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

3.1.2. 온도에 따른 인산염 제거 효과

La^{3+} 에 의한 인산염을 처리하는데 있어 온도가 제거양상에 미치는 영향을 검토한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 25°C인 경우 제거반응 후 잔류하고 있는 인산염의 농도는 0.25 ppm 정도였으며 반응온도가 증가함에 따라 잔류 농도는 다소 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 즉, 실험 조건의 반응온도 범위내에서는 온도 증가에 따라 제거율이 미소하게나마 감소하는 경향이 나타났다. 이로부터 인산염에 대한 회토수처리제의 결합반응은 발열반응인 것으로 간주할 수 있다.

Fig. 4의 결과를 바탕으로 회토-인산 결합반응에 대한 ΔH 를 도출하는 방안에 대하여 검토하였다. 일반적으로 온도에 따른 특정 화학반응에 대한 평형

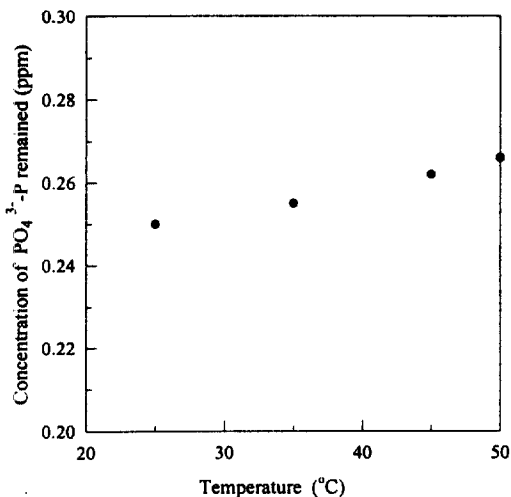


Fig. 4. The variation of remained (PO₄³⁻-P) under the conditions of 100 ppm initial concentration of (PO₄³⁻-P) and 1:1 (La³⁺):(PO₄³⁻-P) molar ratio according to the reaction temperature.

상수의 변화는 다음의 Gibbs-Helmholtz Equation¹⁵⁾으로 설명될 수 있다. 즉, ΔH가 양인 경우에는 온도의 상승에 따라 평형반응상수 K는 증가하게 되고 ΔH가 음인 경우에는 이와는 반대 양상으로 반응이 진행됨을 예측할 수 있다. 이는 화학평형에 온도의 효과를 보여주는 Le Chatelier 법칙에 대한 이론적 배경을 제공해주는 원리이기도 하다.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (4)$$

위의 식에 의하면 1/T에 따라 각 온도에서 평형상태에 도달한 특정한 화학반응의 lnK 값을 1/T vs. lnK 좌표상에 표현하였을 때 형성되는 직선의 기울기로부터 그 반응의 ΔH 값을 산정할 수 있다. Fig. 5는 Fig. 4의 결과로부터 도출된 회토-인산 결합반응에 있어서의 온도에 따른 lnK의 변화양상을 나타낸 것이다. 이를 살펴보면 각 온도에서의 lnK 값들이 상당히 높은 직선성(r²=0.9895)을 나타내고 있음을 파악할 수 있는데, 이는 본 실험에서 검토한 온도범위내에서 회토-인산 결합반응의 ΔH가 온도의 변화에 관계없이 거의 일정한 값을 유지하고 있다는 것을 의미한다. 일반적으로 대부분의 화학반응에서

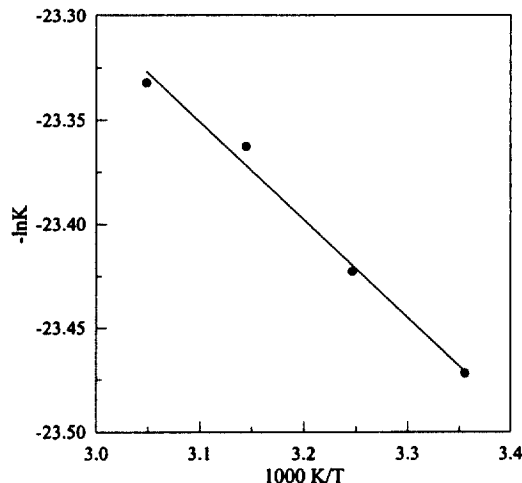


Fig. 5. 1/T vs. lnK plot for the La³⁺-phosphate combining reaction.

반응의 ΔH는 상당히 넓은 온도범위에서 일정한 값을 보이고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 4에 도시된 직선의 기울기로부터 계산된 ΔH 값은 -3.91 × 10⁻³ (kJ/mol)로서 회토-인산 결합반응이 발열반응이라는 것을 열역학적 계산과정을 통해서도 확인할 수 있었다.

3.1.3. 회토-인산 결합체의 전기영동도와 탁도

Fig. 6은 pH에 따른 용액중에 분산된 회토-인산 결합체의 전기영동도와 탁도 변화 양상을 검토한 결과이다. 결과에 제시된 바와 같이 pH가 증가함에 따라 결합체 입자의 제타전위(Zeta Potential)는 양의 값이 점차 감소하고 pH 5.5 정도를 경계로 그 이상의 pH에서는 전위의 부호가 음으로 바뀌게 됨을 알 수 있다. 그 이상의 pH 조건에서는 음의 값이 증대되는 추세를 보이다가 pH 10.5 부근에서 음의 최대값을 나타낸 후 다시 그 절대값이 감소하는 경향이 관찰되었다. pH 5.5 정도에서 입자의 제타전위는 0의 값을 가지게 되는데 이는 액체매질내에서 고체입자의 안정도와 관련하여 중요한 의미를 갖는 인자로 간주된다. 즉, 고체입자표면의 제타전위의 절대값이 작을수록 입자간의 전기적 반발력은 감소하게 되고, 따라서 van der Waals 힘에 의한 입자간의 인력으로 인해 입자들의 물리적 결합이 촉진되게 된다.¹⁶⁾ 이는 특히 본 연구에서와 같이 이온상의

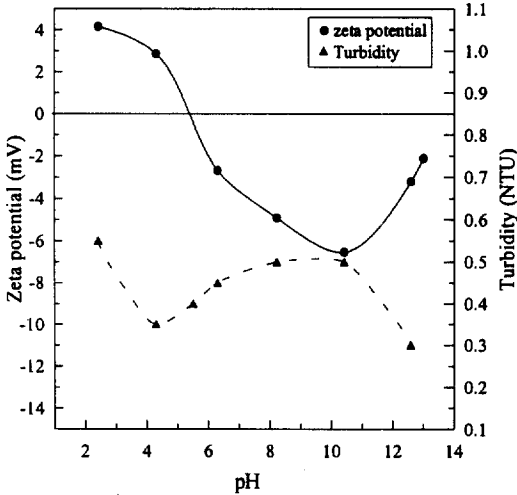


Fig. 6. The change of the zeta potential of La^{3+} -phosphate combining species and the turbidity of its suspension according to pH.

오염물질을 먼저 precipitate 형태로 고체화시킨 다음, 이를 다시 응집 및 응결처리하여 수중으로부터 제거하고자 하는 폐수처리과정에서 공정운영에 큰 영향을 미치는 변수로 인식되고 있다. 따라서, 폐수 중에 부유하고 있는 고형물의 신속한 응집/응결처리를 위해서는 입자간의 전기적 반발력을 최소화시키는 것이 필요하다.

Fig. 6에서는 또한 회토-인산 결합체가 형성하는 분산계의 pH에 따른 탁도변화양상도 제시되어 있는데, 이는 위에서 언급된 결합체의 제타전위와 밀접한 연관성을 내포하고 있음을 파악할 수 있다. 즉, pH 2 부근에서부터 pH가 상승함에 따라 제타전위가 변화하는 양상과 비교하여 탁도가 변화하는 형태를 살펴보면 제타전위의 절대값이 감소하는 pH 조건에서는 탁도 또한 감소하는 것을 알 수 있고 제타전위의 절대값이 커지는 pH 영역에서는 탁도 역시 증가하게 됨을 관찰할 수 있다. 이러한 탁도와 입자 표면전위의 관계는 상호 밀접한 상관성을 보이고 있는데, 입자의 표면전위가 증대하게 되면 입자간의 전기적 반발력이 van der Waals 힘에 비해 우세하여 입자간의 결합성이 감소하게 되고 결과적으로 안정한 분산체를 형성하게 된다. 반면에 입자의 표면전위가 감소하는 경우에는 입자간의 결합성이 우세해짐으로 인해 고체/액체 분리현상이 나타나게 된

다. 따라서, 이러한 조건에서는 고형물질의 응집이 가속화되어 분산체의 탁도는 낮아지게 된다. 본 연구의 결과는 이러한 상관관계를 잘 설명해주고 있으며 회토류원소를 이용한 폐수중 인산염 인 처리공정에 있어 유용한 자료일 것으로 사료된다.

pH 12 이상의 강알칼리 영역에서는 회토-인산 결합체의 제타전위가 0으로 접근하는 현상을 볼 수 있는데 이는 수중에서 입자표면부근에 형성되는 전기 이중층의 압축현상에 기인하는 것으로 해석될 수 있다. 즉, 수중에서의 이온강도가 증가하게 되면 전기 이중층의 두께가 줄어들게 되고, 따라서 Stern 전위와 더불어 제타전위 또한 감소하게 된다.¹⁷⁾ 이 pH 조건에서의 제타전위의 감소로 인해 분산체의 탁도는 낮아지게 됨을 Fig. 6의 결과로부터 관찰할 수 있다. pH가 매우 낮은 강산성 조건에서도 이와 유사한 현상이 나타나게 될 것으로 사료되었으나 실제적으로 pH 2 이하의 영역에서는 결합체의 용해현상으로 인해 입자의 제타전위와 탁도 측정이 불가능하였으므로 결과에는 이 조건에서의 측정치가 제시되지 않았다.

3.2. 불소 처리

3.2.1. 조염화회토 투입량에 따른 제거 양상

초기 불소폐수의 농도가 80 ppm인 폐수를 대상으로 1차 반응조에서 소석회로 처리시의 불소폐수의 농도는 약 28.6 ppm 정도로 감소하였으며, 1차 반응조를 거친 상등액에 모나지이트를 분해 회수하여 얻은 조염화회토 수처리제를 적용하였을 때의 불소폐수에 대한 처리효과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 응집조에는 회토불화물의 응집효과를 높이기 위하여 Alum을 투입하였으며 (Stock Solution의 Al^{3+} 의 농도: 42,350 ppm) 그 양은 0.1 ml/l로 고정하여 수처리제 변수에 대한 일관성을 유지하도록 하였다.

결과에 제시된 바와 같이 조염화회토 수처리제의 양이 증가함에 따라 불소의 제거율이 증가하여 0.4 ml/l 정도를 주입한 경우는 약 2.1 ppm까지 잔류 불소농도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면에 탁도는 수처리제의 주입량의 증가에 따라 점차 증가하는 경향이 나타났다. 이는 본 반응계에서 응

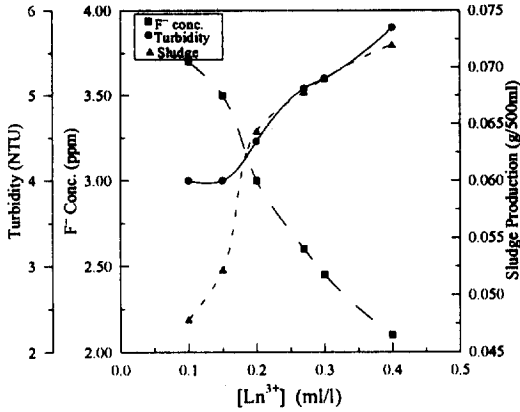


Fig. 7. The change of remained (F⁻), turbidity, and sludge amount of Ln³⁺-F⁻ combining system according to Ln³⁺ dosage.

집조에 투입된 Alum의 양이 일정한 조건에서 수처리제의 투입량의 증대에 따라 수처리제와 불소의 결합화합물인 회토불화물 precipitate의 생성량이 점차 늘어남으로 인해 일정량의 Alum으로는 응집처리되지 않고 수중에 잔류하게 되는 일부 콜로이드성 precipitate의 양이 증가하게 되어 처리수의 탁도가 상승하게 된 결과로 사료된다. 그러나, Alum의 양을 일정하게 고정시키지 않고 회토불화물의 발생량에 비례하여 이에 상응하는 양을 투입할 경우 처리수의 탁도는 충분히 저감시킬 수 있을 것으로 생각된다. 이에 대한 검토의 결과는 Fig. 8과 9에 제시하였다. 조염회토 수처리제의 투입량에 따른 슬러지 생성량 또한 수처리제량에 따라 점차 증가하는 것으로 관찰되었으며 이는 탁도에 대한 경우와 마찬가지로 회토불화물 precipitate 생성량의 증대에 따른 결과이다. 발생슬러지의 형상은 육안으로 관찰시 Ca 등에 의한 불소처리시와는 달리 매우 치밀한 형상을 보였으며 그 발생량 또한 상대적으로 상당히 적은 것으로 파악되었다.

3.2.2. 응집제의 종류 및 양에 따른 처리 효과

Fig. 7에서 검토된 결과를 바탕으로 응집제의 양과 종류에 따른 불소처리효과를 고찰하고자 하였다. 응집제의 종류로서는 Alum과 PAC를 선택하였으며 이 때 조염회토 수처리제의 투입량은 0.1 ml/l로 고정하였다. Fig. 8은 이러한 조건하에서 Alum

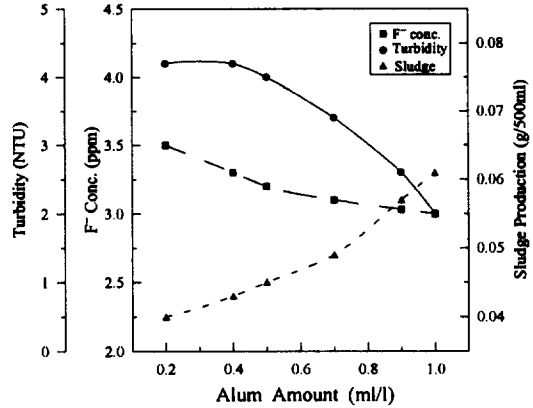


Fig. 8. The change of remained (F⁻), turbidity, and sludge amount of Ln³⁺-F⁻ combining system in the presence of 0.1 ml/l Ln³⁺ according to alum dosage.

의 투입량에 따른 불소폐수의 처리 경향을 관찰한 결과이다.

Fig. 8의 결과를 살펴보면 Alum의 투입량이 증가함에 따라 응집제의 양이 고정된 경우와는 달리 처리수의 탁도는 점차 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 예측되었던 결과로서 응집제의 첨가량이 증대에 따라 수중에서 회토불화물의 응집이 상승되고, 따라서 처리수의 탁도 또한 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 탁도의 경우와 마찬가지로 잔류불소농도 역시 응집제의 양에 따라 저감되는 현상이 관찰되었는데 이는 응집제 자체가 불소처리제로서 작용한 효과에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, Alum의 구성 성분인 Al³⁺는 수중에서 회토불화물의 표면전하를 중화시켜 이들 입자의 응집을 초래하는 동시에 잔류하고 있는 일부 F⁻와 결합하여 불용성 precipitate를 형성함으로써 불소의 잔류농도를 감소시키는데 기여한 것으로 생각된다. 그러나, 응집제의 첨가량에 따른 잔류불소농도의 감소폭은 회토수처리제의 경우와 비교할 때 상대적으로 미미한 것으로서 이는 회토수처리제에 의한 불소제거가 기존의 수처리제들에 비해 그 효과면에서 상당히 큰 것으로 해석할 수 있다.

Alum의 양에 따른 슬러지 발생량의 변화를 살펴보면 실험에서 검토한 Alum의 투입량 조건 범위내에서 그 양이 증가함에 따라 발생슬러지의 양 또한 증대하는 경향을 알 수 있다. 이는 응집제량의 증가

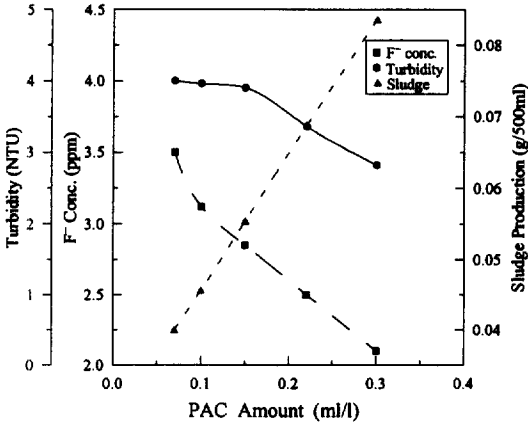


Fig. 9. The change of remained (F⁻), turbidity, and sludge amount of Ln³⁺-F⁻ combining system in the presence of 0.1 ml/l Ln³⁺ according to PAC dosage.

에 따른 회토불화물 입자의 응집이 촉진됨으로 인한 것으로 사료되며 이의 결과로서 처리수의 잔류탁도가 감소하게 됨은 앞서 언급한 수처리제량에 따른 탁도변화양상과 연계하여 설명되어질 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 8과 동일한 조건하에서 PAC를 응집제로 사용한 경우 불소처리효과를 검토한 결과이다. 이를 Fig. 8의 경우와 비교해볼 때 잔류불소농도, 탁도, 그리고 발생슬러지량의 변화양상은 전체적으로 유사한 경향을 보이고 있으나 탁도저감 및 잔류불소농도의 감소면에 있어 Alum에 비해 PAC의 경우 그 효과가 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 즉, PAC를 응집제로 사용한 경우에 있어서는 Alum의 경우와 비교하여 그 투입량이 약 50% 정도에서 Alum과 유사한 효과를 보이고 있는 것으로 파악되었다. PAC는 [Al₂(OH)_nCl_{6-n}]_m의 일반식으로 표시되는 다염기성 폴리염화알루미늄으로서 무기고분자화합물의 형태를 띠고 있으므로 수중에서 단분자 형태로 존재하는 Alum에 비해 응집 및 침강효과가 큰 것으로 알려져 있는 물질이다. 따라서, 본 연구의 결과에서도 불소처리시 PAC이 Alum 보다 탁도감소효과가 더 우세한 것을 파악할 수 있다. 탁도감소는 고/액 분리과정에서 결국 슬러지 발생량의 증가를 수반하는데, Fig. 9에 제시된 바와 같이 PAC을 응집제로 사용한 경우 발생슬러지량은 Alum의 경우에 비해 상대적으로 많은 것으로 나타났다. Fig.

7 및 Fig. 8과 9의 결과를 종합적으로 검토하여 회토수처리제를 기존의 응집제와 함께 불소폐수에 적용할 경우 공정운영상의 상황에 따른 적정처리조건을 도출할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 La³⁺를 주성분으로 하는 회토수처리제와 Monazite를 알칼리분해하여 회수한 조염화 회토 수처리제를 각각 인산염 폐수 및 불소폐수에 적용하여 각 폐수에 대한 회토류화합물의 적용성을 검토하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론들을 도출하였다.

- 1) 초기 인산염의 농도를 변화시켜가며 La³⁺ 투입몰비에 따른 인산염의 제거율을 검토한 결과, 투입몰비 0.25에서 인산염 인의 잔류농도가 초기치의 약 1/2 정도로 감소되었으며 0.5의 투입몰비에 대해서는 거의 대부분의 인산염이 제거되었다.
- 2) La³⁺에 의한 인산염의 제거반응은 신속히 평형에 도달되었으며, 그 조건에서의 인 잔류량의 상대적인 비율은 인산염의 초기 농도치의 비와 유사하였다.
- 3) 온도증가에 따라 제거반응후 잔류하는 인산염의 농도는 다소 증가하는 경향이 관찰되었으며, 이로부터 인산염에 대한 회토수처리제의 결합반응은 발열반응인 것으로 간주되었다.
- 4) 회토-인산 결합체 입자의 제타전위는 pH 5.5 정도에서 0의 값을 나타내었으며 pH에 따른 제타전위 절대치의 증감에 따라 탁도 또한 증감하는 경향을 보였다.
- 5) 조염화회토 수처리제를 불소폐수에 적용한 결과, 수처리제의 투입량이 증가함에 따라 잔류불소농도는 감소하였으며 탁도 및 슬러지 생성량은 증가하는 것으로 파악되었다.
- 6) 조염화회토 수처리제의 투입량을 고정시킨 조건에서 응집제의 양에 따른 불소처리양상을 검토한 결과, 응집제의 투입량의 증가에 따른 처리수의 탁도 및 잔류불소량의 감소와 슬러지 발생량의 증가현상을 관찰할 수 있었다.

사 사

본 연구의 일부는 1998년도 과학기술부 기술이전 지원사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Murnleitner, E., Kuba, T., Vanloosdrecht, M., and Heijnen, J. J., "An Integrated Metabolic Model for the Aerobic and Denitrifying Biological Phosphorus Removal," *Biotechnology and Bioengineering*, **54**(5), 434~450(1996).
- Bond, P. L., Erhart, R., Wagner, M., Keller, J., and Blackall, L. L., "Identification of Some of the Major Groups of Bacteria in Efficient and Non-efficient Biological Phosphorus Removal Activated Sludge Systems," *Applied & Environmental Microbiology*, **65**(9), 4077~4084(1999).
- Kaneko, S. and Nakajima, K., "Phosphorus Removal by Crystallization Using a Granular Activated Magnesia Clinker," *J. of Wat. Pollut. Control Fed.*, **60**, 1239~1244(1988).
- Roques, H., Jeudy, L. N., and Lebugle, A., "Phosphorus Removal from Wastewater by Half-Burned Dolomite," *Wat. Resour. Res.*, **20**(8), 959~963(1991).
- James, R. R., Rabenhorst, M. C., and Frigon, G. A., "Phosphorus Sorption by Peat and Sand Amended with Iron Oxides or Steel Wool," *Water Envir. Res.*, **64**, 699~705(1992).
- Shiao, S. J. and Akashi, K., "Phosphate Removal from Aqueous Solution from Activated Red Mud," *J. of Wat. Pollut. Control Fed.*, **2**, 280~285(1977).
- Masakazu, H., "A Fundamental Research on Phosphate Removal by Using Slag," *Wat. Res.*, **20**, 547~557(1984).
- Zelikman, A. N., Krein, D. E., and Samsonov, G. V., *Metallurgy of Rare Metals*, Israel Program for Scientific Translation, p. 259(1964).
- Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Ed., CRC Press, pp. 4~66 (1992).
- Franson, M. A. H., *Standard Methods*, 15th Ed., American Public Health Association, pp. 180~182(1981).
- Zelikman, A. N., Krein, D. E., and Samsonov, G. V., *Metallurgy of Rare Metals*, 2nd edition, Israel Program for Scientific Translation, p. 272(1966).
- Inner Mongolia Baotou Steel Rare-earth Hi-tech Co., Ltd, *Analytical Report* (1998).
- Morel, F. M. M., *Principles of Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience Publication, pp. 128~130(1983).
- Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, pp. 130~132(1980).
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 4th Ed., W. H. Freeman and Company, pp. 219~221(1990).
- Birdi, K. S., *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, CRC Press, pp. 565~570(1997).
- Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, pp. 36~39(1989).