

## 處理水 再使用을 위한 칼슘 沈澱法에 의한 弗素廢水 處理 特性<sup>†</sup>

金英任 · 白美花 · <sup>†</sup>金東秀

梨花女子大學校 環境學科

## Treatment Features of Fluorine-containing Wastewater Using Calcium as a Precipitant for Its Reuse<sup>†</sup>

Young-Im Kim, Mi-Hwa Baek and <sup>†</sup>Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

### 요 약

불소함유 폐수의 처리 후의 재사용 방안과 관련하여 칼슘을 침전제로 한 침전법에 의한 불소제거양상에 관해 조사하였다. 초기 불소농도를 10 mM로 고정된 상태에서 pH 4의 조건에서 칼슘 첨가에 따른 불소의 제거는 반응개시 수 분 이내에 신속히 진행되었으며 반응속도론적으로 2차 반응을 따르는 것으로 파악되었다. 또한 첨가된 칼슘의 양이 증가할수록 반응속도상수가 커지는 것으로 관찰되었다. pH 4에서의 불소제거율을 최대제거율로 설정한 상태에서 pH 2 및 pH 3의 조건에서 칼슘을 당량비 이상으로 첨가하여 불소의 제거율을 관찰한 결과, 칼슘의 첨가량이 당량비의 10 배로 첨가되었을 때 pH 2에 대해서는 불소제거율이 약 70%, 그리고 pH 3에서는 약 96%의 불소가 제거되는 것으로 나타났다. 온도의 증가시 칼슘 첨가에 따른 불소의 제거율은 상승하여 침전반응은 흡열반응의 특성을 나타내었다. 불소폐수에  $\text{SiF}_6^{2-}$ 가 공존할 경우 불소의 제거율은 감소하였으며 침전반응에 의해 형성된 침전물의 등전점은 pH 5 부근인 것으로 파악되었다.

주제어 : 불소폐수, 침전법, 칼슘, 열역학적 계산

### Abstract

The characteristics of fluorine removal from wastewater have been investigated by precipitation method using calcium as a precipitant for the purpose of the reuse of treated wastewater. In the conditions of 10 mM of the initial concentration of fluorine and pH 4, the precipitation of fluorine was rapidly progressed within a few minutes after the precipitant was added and the precipitation of fluorine was observed to follow a second order reaction. Also, as the addition of precipitant was increased, the reaction rate constant of fluorine precipitation was found to rise. Postulating that the maximum fluorine removal was attained at pH 4, about 70% of fluorine was precipitated compared with the maximum removal when 10 times of equivalent amount of calcium was employed at pH 2 and the fluorine removal was about 96% compared with its maximum value at pH 3 under the same addition of precipitant. The fluorine precipitation reaction was found to be endothermic and the coexistence of  $\text{SiF}_6^{2-}$  with fluorine resulted in its less removal. Finally, the isoelectric point of the precipitate was examined to be *ca.* pH 5.

**Key words :** Fluorine-containing Wastewater, Precipitation Method, Calcium, Thermodynamic Estimation

### 1. 서 론

불소는 적정량 섭취시 치아의 충치를 예방하는 유용한 효과를 나타내지만 과량 섭취하게 되면 치아가 영구

적으로 탈색되어 결국 치아를 손실할 수 있을 뿐 아니라 뼈가 불소침착으로 심한 손상을 입을 수 있다.<sup>1)</sup> 또한 하천 내에 고농도의 불소가 존재 시 수중 생물에게 독성을 나타내며, 대기 중에 불소 먼지나 가스가 존재하면 식물이나 동물의 생존에도 유해한 영향을 미친다.<sup>2)</sup>

불소는 여러 가지의 형태로 지각을 구성하고 있으며

<sup>†</sup> 2007년 7월 3일 접수, 2007년 7월 24일 수리

\* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

미량의 불소가 자연적으로 발생한다.<sup>3)</sup> 또한 불소는 반응의 특성상 산업적인 측면에서 유리 산업, 화학 산업, 금속 산업 및 반도체 등을 생산하는 산업 등에서 사용되고 있다. 이러한 자연적인 발생과 더불어 여러 산업 공정에 의해 불소가 배출되어 인체 및 환경에 악영향을 끼치므로 이에 대한 처리가 필요하다. 현재 우리나라에서 규제하고 있는 불소함유 폐수 배출 허용기준은 청정지역의 경우 3 mg/L 이하이며 폐수 배출 지역에 대하여는 15 mg/L의 한계를 정하고 있어 제거 기술이 요구되는 상황이다. 환경으로 배출되는 다량의 불소를 제거하기 위한 여러 가지 방법이 연구되어 왔으며 주로 흡착, 이온 교환, 역삼투를 이용한 막 공정, 미세여과, 전기영동, 투석 그리고 침전법 등이 이용되고 있다.<sup>4-9)</sup>

침전 반응은 폐수 처리 공정에서 오래전부터 사용되어 온 방법으로 낮은 pH에서 목적 물질을 빨리 저감시킬 수 있으며 경제적인 특징으로 인하여 널리 사용되고 있다. 그러나 폐수내의 불소 처리에 관한 연구는 음용수에 비하여 상대적으로 부족한 실정이며 음용수와 유사한 방법이 적용되고 있다.<sup>4)</sup> 현재까지 진행된 폐수에서의 침전법은 폐수 내에 존재하는 중금속 물질들을 불용성의 침전물로 만들어 제거하는 것이다.<sup>10)</sup> 보고된 연구에 의하면 침전공정에 뒤이어 alum과 철 염을 이용한 흡착공정으로 처리하여 최종 불소의 농도를 1~2 mg/L까지 제거하였다. 그리고 200 mg/L의 고농도 불소 폐수를 6 mg/L의 농도까지 제거한 연구 결과도 보고되어 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 처리된 폐수의 재사용 방안과 관련하여 칼슘을 침전제로 사용하여 폐수중 불소의 제거 특성을 검토하고자 하였다. 변수로는 pH 및 칼슘과 불소의 농도비, 그리고 반응온도를 설정하였으며 공존물질이 존재할 때 불소의 제거율에 미치는 영향 및 pH에 따른 침전물의 표면전위의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 불소의 침전반응

침전 실험을 위해 사용된 불소 용액은 sodium fluoride(NaF, 순도 97% 이상, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 이용하여 10 mM로 조제하였으며 유리와 반응하는 불소의 성질을 고려하여 실험을 위한 장치는 플라스틱 용기를 사용하였다. 침전반응을 위하여 첨가한 침전제는 용액 중의 이온 강도를 조절하는 성질이 있는 nitrate 물질로 calcium nitrate( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

$4\text{H}_2\text{O}$ , 순도 97% 이상, Duksan Pure Chemicals Co., Korea)를 이용하였으며 반응 부피는 100 mL로 조절하였다. 불소 용액에 설정된 양의 침전제를 첨가한 후 150 rpm의 교반 조건에서 온도 조절이 가능한 incubator내에서 침전 반응시켰으며 반응시간에 따라, 그리고 흡착이 완료된 평형 조건에서의 불소의 농도를 관찰하였다.

### 2.2. 불소의 농도 및 침전물의 성분 분석

침전 처리에 따른 인공 폐수 속 불소 잔류량의 분석은 완충액을 첨가하여 시료의 이온 강도 및 분석 pH를 조절 후 pH/ISE(Ion Selective Electrode) meter(ORION model 710 A, U.S.A.)을 이용하였다. 그리고 pH에 따른 침전물의 표면전위는 안정한 상태의 침전물 현탁액에 대해 0.1 N NaOH와 0.1 N HNO<sub>3</sub>를 이용하여 pH를 조절한 후 electrokinetic potential measurement kit(Zeta Meter Co., Model 3.0+)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 초기 농도 영향 및 반응속도식

수중 pH변화에 따른 특정 이온종의 형태변화를 예측할 수 있는 MINTEQ 프로그램을 통하여 pH에 따른 불소의 수중 존재 형태를 파악할 수 있었는 바, 이에 의하면 불소는 강산 영역에서는 H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 및 HF의 형태로 존재하다 pH가 증가함에 따라 서서히 불소 이온으로

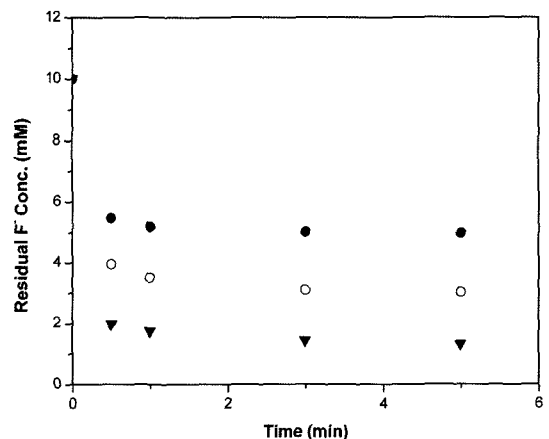


Fig. 1. Time courses of the residual concentration of F<sup>-</sup> ion depending on the [Ca<sup>2+</sup>]/[F<sup>-</sup>] mole ratio: ▼ 0.5, ○ 0.35, ● 0.25 (initial concentration of fluorine, 10 mM; temperature, 25°C; pH, 4).

해리되는 것으로 파악되었다. 따라서 pH 영향을 제외한 모든 실험은 불소가 이온으로 존재하는 pH 4에서 실험을 수행하였다. 식 (1)에 제시한 바와 같이 침전 반응시 칼슘 1몰은 불소 2몰과 반응하므로  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ 의 비가 0.5인 조건에서 침전 반응은 당량적으로 일어나게 된다. Fig. 1은 초기 불소의 농도를 10 mM로 고정시키고 첨가한 칼슘 이온의 양을 변화시켜 몰 비를 0.5, 0.35, 0.25로 하여 시간에 따른 용액 중에 잔류하는 불소의 농도 변화를 제시한 것이다. 반응개시 수분 이내에 불소 농도가 급격히 감소하였고 5분 이후부터는 거의 농도변화가 없었으며 약 30분 후에 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 또한 칼슘과 불소의 농도비가 증가할수록 불소 용액의 농도가 더욱 감소하는 것으로 나타났다.



일반적으로 침전 반응은 핵형성, 결정성장, 응집 및 응집성장의 3단계를 거쳐 진행된다.<sup>11)</sup> 칼슘첨가에 따른 불소의 침전반응을 속도론적으로 고찰하고자 초기 5분 이내의 결과에 대해 반응 속도식을 적용하였다. 각 반응 속도식에 대하여 회귀직선의 결정계수 및 속도상수를 비교한 결과 불소의 침전반응은 2 차 반응식 (식 (2))을 비교적 잘 따르는 것으로 파악되었으며 칼슘과 불소의 농도비가 0.5, 0.35 그리고 0.25 일 때 속도상수는 각각 0.154, 0.0579 그리고 0.0237  $mM^{-1} \cdot min^{-1}$  인 것으로 관찰되었다(Fig. 2).

$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt \quad (2)$$

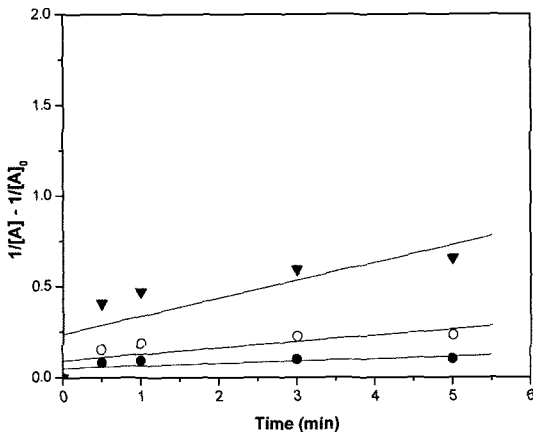


Fig. 2. Kinetics of fluorine removal for second order reaction depending on the  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  mole ratio:  $\blacktriangledown$  0.5,  $\circ$  0.35,  $\bullet$  0.25.

(here,  $[A]$ ; 시간에 따른 반응물의 농도,  $[A]_0$ ; 반응물의 초기 농도,  $k$ ; 속도상수,  $t$ ; 반응시간)

### 3.2. pH 의 영향

Fig. 3은 불소침전반응에 미치는 pH의 영향을 검토한 결과이다. 선행 조사를 통하여 pH 4 이상의 조건에서는 불소의 최종 농도의 변화가 미약한 것으로 관찰되어 pH 4 이상에서는 불소 제거에 미치는 pH의 영향은 없는 것으로 판단하였다. 따라서 pH 4 이하의 조건에서 pH의 변화에 따른 불소제거율의 변화양상을 조사하였다. pH 3의 경우 칼슘을 이론적 반응 몰 비의 7배에 해당하는 양을 첨가하였을 때, 즉  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ 가 3.5인 시점에서부터 pH 4 수준의 제거율이 관찰되었다. 그러나 pH 2의 경우 이론적 반응 몰 비의 10배에 해당하는 칼슘을 첨가하였음에도 2 mM 이상의 불소가 잔존하는 것으로 나타났다. 불소침전반응에 대한 이러한 pH의 영향은 수중에서 pH에 따른 불소이온의 존재형태에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, pH가 감소함에 따라  $F^-$  형태의 불소는 점차  $H_2F_2$  및  $HF$ 의 형태로 전환되어  $Ca^{2+}$ 와의 결합에 의한 침전성이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3. 온도가 불소의 제거에 미치는 영향

Fig. 4는 불소의 침전반응에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 초기 칼슘과 불소의 농도를 각각 5 mM 및 10 mM로 고정시킨 상태에서 반응온도를 25°C

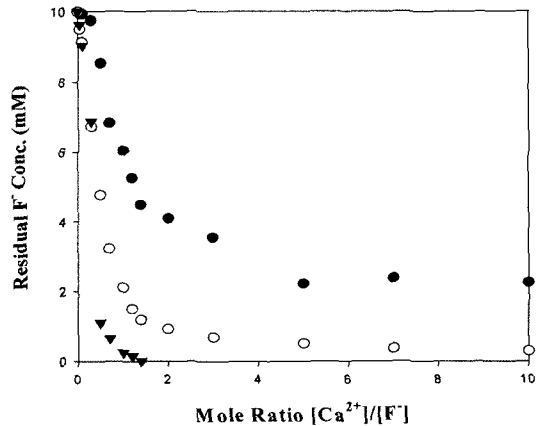
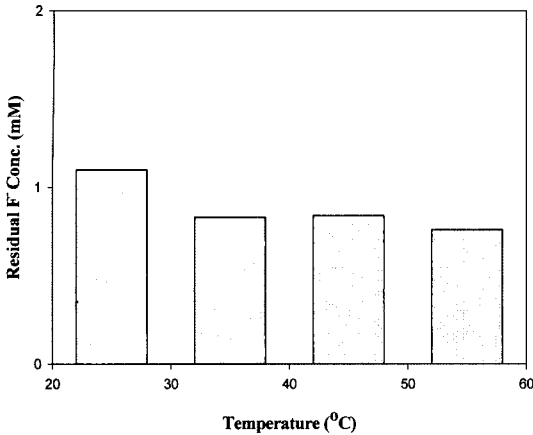


Fig. 3. Variations of the fluorine removal according to the  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  mole ratio at different pH:  $\bullet$  2,  $\circ$  3,  $\blacktriangledown$  4 (initial concentration of fluorine, 10 mM; temperature, 25°C; reaction time, 30 min).



**Fig. 4.** Change in the residual concentration of fluorine depending on temperature (initial concentration of calcium ion, 5 mM; initial concentration of fluorine, 10 mM; pH, 4; reaction time, 30 min).

에서 55°C까지 변화시키면서 잔존 불소의 양을 관찰한 결과이다. 이로부터 불소의 침전반응은 흡열반응의 양상을 띠는 것으로 파악되었다. 일반적인 침전반응에서 온도는 반응의 평형과 반응속도에 영향을 미친다. 또한 반응의 엔트로피 및 엔탈피 변화로부터 Gibbs 자유에너지의 변화를 예측할 수 있으며 온도에 따른 반응의 진행양상을 파악할 수 있다.

일반적으로 온도(T)에 따른 평형상수(K)의 변화와 관련된 van't Hoff 식은 다음과 같이 표현 된다.

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R \tag{3}$$

여기서,  $\Delta H^\circ$ 와 R은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화 및 기체상수를 나타낸다. 따라서 반응 온도의 역수(1/T)의 변화에 따른 lnK의 변화를 파악함으로써 반응의  $\Delta H^\circ$ 를 도출할 수 있다. 또한, 이렇게 구해진  $\Delta H^\circ$ 와  $G^\circ = -RT \times \ln K$  및  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 의

**Table 1.** Estimated thermodynamic parameters for the precipitation reaction of F<sup>-</sup> ion

T(°C)	K	G°	H°	S°
25	89.9	-11.1	84.0	37.7
35	90.2	-11.6		37.7
45	90.1	-11.9		37.7
55	90.2	-12.3		37.7

( $\Delta G^\circ$ ; kJ/mol,  $\Delta H^\circ$ ; J/mol,  $\Delta S^\circ$ ; J/K·mol)

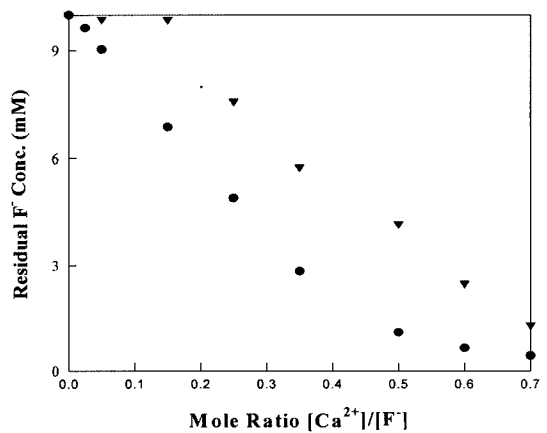
관계식으로부터 각 반응 온도에서의  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 를 계산할 수 있다. Table 1은 Fig. 4의 자료에 의거하여 불소 침전반응에 대한 열역학적 인자들을 계산한 결과이다. 여기서 K는 Fig. 4의 결과로부터 평형상수의 정의에 대한 다음의 식에 의해 산정되었다.

$$K = \frac{\text{Residual F}^- \text{ Conc.}}{\text{(Initial F}^- \text{ Conc.} - \text{Residual F}^- \text{ Conc.)}} \tag{4}$$

Table 1에서 제시된 바와 같이 본 연구에서 검토한 온도 범위에서 불소 이온의 침전 반응의  $\Delta H^\circ$ 는 약 84.0 J/mol인 것으로 산출되었다. 이는 불소 이온의 잔존 농도가 온도 상승에 따라 감소하는 것으로 관찰된 실험 결과를 열역학적 측면에서 입증하는 것이라 할 수 있다. 또한 본 침전 반응에 대한  $\Delta G^\circ$ 는 음의 값을 보였으며 그 절대값은 온도 상승에 따라 증가하는 것으로 파악되었다. 이는 불소의 침전반응이 자발적인 경향을 가지고 있음을 의미하며 그 자발성은 온도가 높아짐에 따라 더욱 증대하는 것으로 해석할 수 있다.

**3.4. 공존물질의 영향**

불소 함유 폐수내에는 불소 이외에 여러 가지 다른 물질들이 존재할 경우가 많으며 이들 가운데에는 불소와 반응성을 가짐으로써 침전반응에 영향을 미칠 가능성이 있는 것들도 있다. 실리콘은 반도체 제작 과정에 사용되는 물질로 정밀하고 복잡한 반도체 장치를 만들기 위하여 실리콘 표면에 형성된 실리카 막을 제거해야



**Fig. 5.** Variations in the remaining concentration of fluorine depending on the coexisting concentration of hexafluorosilicate(Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>): ● 0 mM, ▼ 2 mM (initial concentration of fluorine, 10 mM; temperature, 25°C; pH, 4; reaction time, 30 min).

하는데 이 때 사용되는 물질이 HF이다.<sup>12)</sup> 따라서 반도체 제작시 실리콘을 세척한 폐수에는 실리콘과 불소가 함유되어 있으며 이들에 의해 형성되는 화합물 중 대표적인 형태가  $\text{SiF}_6^{2-}$ 라 할 수 있다.<sup>13)</sup> 또한 인산염 광물에서 인을 추출하거나 화학비료 등을 만들 때 광물에 포함된 실리콘 및 불소 등이 함께 배출되기도 한다.<sup>14)</sup> 따라서 실리콘이 수중에 존재할 때 칼슘으로 불소를 침전시키는 반응에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자  $\text{SiF}_6^{2-}$ 가 2 mM 첨가된 상태에서 침전제의 첨가에 따른 불소의 제거양상을 조사하였다.

Fig. 5에 제시된 결과로부터 불소폐수에 실리콘이 공존할 경우 형성되는  $\text{SiF}_6^{2-}$ 에 의해 불소의 침전제거율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 침전제로 첨가된 칼슘의 일부가  $\text{SiF}_6^{2-}$ 와의 결합에 의해 소모됨으로써 F의 제거효율이 낮아짐에 의한 현상으로 사료된다. 또한 F는 수중에서 ligand로 작용하는 성질이 있는 바, 실리콘과의 착화합물 형성반응에 의해 그 형태가 변환됨으로써 침전반응에 복합적으로 영향을 미치게 될 것으로 예상된다.

### 3.5. pH 에 따른 침전물의 표면전위 변화

침전법에 의해 폐수처리시 형성된 침전물은 최종적으로 처리수로부터 제거되어야 한다. 일반적으로 침전물의 제거는 응집에 의해 이루어지는 바, 입자의 응집에 있어 가장 큰 영향을 미치는 인자가 표면전위이다. 본 연구에서는 칼슘첨가에 의해 형성된 침전물의 효과적인 제거 방안을 검토하고자 pH에 따른 침전물 입자의 zeta potential을 측정하여 표면전위의 변화를 관찰하였다 (Fig.

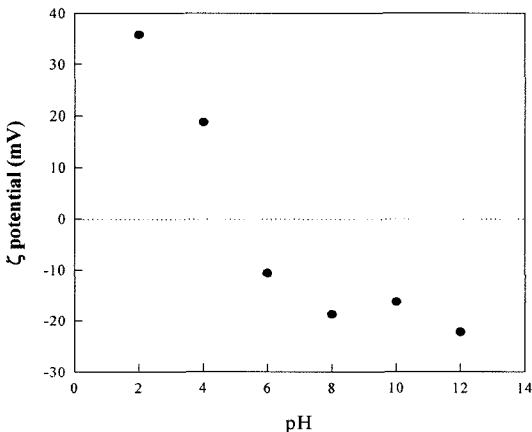


Fig. 6. Change in the electrokinetic potential of precipitate according to the pH.

6). 이로부터 알 수 있는 바와 같이 침전물의 표면전위는 산성 조건에서 양의 값을 보이다가 pH가 상승함에 따라 점차 음의 방향으로 증가하여 pH 5 부근에서 등전점을 형성하는 것으로 파악되었다. pH 증가시 표면전위가 음의 방향으로 전환되는 것은 수중 OH<sup>-</sup>의 농도 증가에 따른 현상으로 해석할 수 있으며 등전점 부근의 pH에서 침전물의 안정도는 가장 낮으므로 입자의 응집성이 최대일 것이라 예상할 수 있다. 따라서 칼슘에 의한 불소의 침전제거시 이러한 사항을 고려하여 침전공정의 각 단계에서의 적합한 조건을 설정함으로써 효율적인 공정을 설계하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

폐수 처리수의 재사용 방안과 관련하여 칼슘을 침전제로 한 불소함유 폐수의 처리특성을 고찰하여 다음의 결론들을 도출하였다.

1. 반응조건에서 칼슘첨가에 의한 불소의 침전제거는 반응개시 수분 이내에 신속히 진행되었으며 침전제의 첨가량이 증가함에 따라 불소의 제거율은 상승하는 것으로 파악되었다.
2. 불소의 침전반응은 전반적으로 2차 반응식을 따르는 것으로 관찰되었으며 칼슘의 첨가량이 높아짐에 따라 반응속도가 증가하는 것으로 관찰되었다.
3. pH가 낮아짐에 따라 불소의 침전제거율은 감소하였으며 이는 pH에 따른 불소이온의 형태전환에 기인하는 것으로 사료되었다.
4. 불소침전반응은 흡열반응의 양상을 보이는 것으로 조사되었으며 열역학적 관계식에 의해 침전반응의 열역학적 인자들이 도출되었다.
5. 불소폐수에  $\text{SiF}_6^{2-}$ 가 공존시 불소의 제거 효율을 감소되었으며 침전반응에 의해 형성된 침전물의 등전점은 pH 5 부근인 것으로 파악되었다.

## 참고문헌

1. Amor, Z., Malki, Suad, Taky, M., Bariou, B., Mameri, N., and Elmidaoui, A., 1998: *Optimization of fluoride removal from brackish water by electro dialysis*, Desalination, 120, pp. 263-271.
2. Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., 1982: *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, Inc., U.S.A., pp. 191-198, 269-278, 405-421.

3. Letterman, R. D., 1999: *Water Quality & Treatment: A handbook of community water supplies*, American Water Works Association, McGraw-Hill, Inc., 5th ed., pp. 278-301.
4. Raichur, A. M., and Basu, M. J., 2001: "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides", *Separation and Purification Tech.*, 24, pp. 121-127.
5. Liu, R., Guo, J., and Tang, H., 2002: *Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber*, *J. of Colloid and Interface Science*, 248, pp. 268-274.
6. Joshi, S. V., Mehta, S. H., Rao, A. P., and Rao, A. V., 1992: *Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments*, *Water Treat.*, 7(19), pp. 207-211.
7. Simons, R., 1993: *Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis*, *Desalination*, 89, pp. 325-341.
8. Kettunen, R., and Keskitalo, P., 2000: *Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality*, *Desalination*, 131, pp. 271-283.
9. Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., and Gavach, C., 2000: *Fluoride removal from waters by Donnan dialysis*, *Separation and Purification Tech.*, 18, pp. 1-11.
10. Bose, P. Bose, M. A., and Kumar S., 2002: *Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide*, *Advances in Environmental Research*, 7, pp. 179-195.
11. Snoeyink, V. L., and Jenkins, D., 1980: *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 202, 243-312, 298-305.
12. Hassan, H. H., Fotouhi, B., Sculfort, J. L., Abdel-Rehiem, S. A., Etman M., Ozanam, F., and Chazalviel, J. N., 1996: *Effect of alkali-metal and some quaternary-ammonium cations on the anodic dissolution of p-Si in fluoride media*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 407, pp. 105-113.
13. Singh, M., 2002: *Treating waste phosphogypsum for cement an plaster manufacture*, *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 1033-1038.
14. Kim, D. S., and Lee, K. C., 2002: *Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid*, *Applied Surface Science*, 202, pp. 15-23.

---

### 金 英 任

• 현재 이화여자대학교 환경학과 박사과정

---



---

### 白 美 花

• 현재 이화여자대학교 환경학과 박사과정

---



---

### 金 東 秀

• 현재 이화여자대학교 환경학과 교수  
• 당 학회지 제8권 5호 참조

---