

Struvite 결정화를 이용한 반도체 폐수처리 시 불소제거를 위한 최적 조건

안명기 · 우귀남* · 김진형** · 강민구 · 류홍덕 · 이상일†

충북대학교 공과대학 환경공학과

*한양 종합 건설

**D.S 바이오 크린텍

Optimum Condition for Fluoride Removal Prior to the Application of Struvite Crystallization in Treating Semiconductor Wastewater

Myeong Ki An · Gwi Nam Woo* · Jin Hyung Kim** · Min Koo Kang · Hong Duck Ryu · Sang-Il Lee†

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Han Yang Construction. CO.,LTD

**D.S Biocleantech CO.,LTD

(Received 21 July 2009, Revised 26 August 2009, Accepted 27 August 2009)

Abstract

This study was aimed to both enhance the fluoride removal and to reduce the phosphorus removal in treating semiconductor wastewater using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at low pH so as to facilitate struvite crystallization reaction. The struvite crystallization could be introduced after fluoride removal by retaining the phosphorus source. As the results, the method applied in this study achieved high fluoride removal efficiency (about 91%) with retardation of phosphorus removal at pH 4, compared to conventional methods where the removal of fluoride and phosphorus were done at pH 11. Therefore, the fluoride removal at low pH would contribute to the enhancement of nitrogen and phosphorus removals in a consecutive struvite crystallization reactor. Treatment of semiconductor wastewater at low pH using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ also had lower (about 20%) water content of precipitated sludge compared to conventional method. As the molar ratio of Ca to F increased the removal efficiencies of fluoride and phosphorus increased. Although the amount of seed dosage didn't affect the removal of fluoride and phosphorus, its increase reduced the water content of precipitated matter. Finally, considering consecutive struvite reaction, the optimum condition for the removal of fluoride and phosphorus was as follow: pH: 4, the molar ratio of Ca:F: 1:1.

keywords : Fluoride removal, Phosphorus, Semiconductor wastewater, Struvite, Water content

1. 서론

불소는 화학적으로 매우 불안정하여 다른 물질들과 강하게 결합하려는 성질을 가지며, 자연계에서는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 와 같은 양이온들과 결합한 불소화합물로 존재한다. 수생태계에 미치는 독성에 대한 연구 결과에 의하면 불소의 독성은 3 mg/L 이하에서는 물고기 등이 해를 입지 않는 것으로 알려져 있다(Rabosky and Miller, 1974; Zabban and Helwick, 1975). 생활환경에서는 인간이 섭취하는 불소량이 약 3 mg/L 이하로 거의 무해하지만, 중독량 이상의 불소를 섭취하면 위와 장, 순환계, 호흡계, 신경계 등에 이상을 주면서 각종 질병을 일으키고 심할 경우 사망에까지 이를 수 있는 유해물질이다.

불소 함유 폐수는 많은 제조업에서 쉽게 발생하는 폐수이다. 유리 제조, 전기도금, 알루미늄/철 생산 및 전기 부품 제

조 등의 제조공정에서 불소(예: 불산)가 대량으로 사용되며 또한 fluorapatite($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)를 함유한 인산염으로부터 인 비료를 만드는 과정에서 많은 양의 불소가 배출되기도 한다. 특히, 반도체 및 전자제품 생산 공정에서 각 공정 진행 후 기기 판 표면에 부착된 입자를 비롯하여 금속 불순물, 유기오염물 및 불필요한 산화 표면 막 등을 기판에 아무런 영향 없이 깨끗하게 제거하기 위한 oxidation 및 etching 공정 등에서 다량의 불산이 사용되어, 이에 따라 불산 폐수가 발생하게 된다(Amor et al., 1998; Yang et al., 1999).

불소함유 폐수 중에서도 반도체 폐수는 특히 독성물질 및 고농도의 질소, 인 및 불소를 함유하고 있어 생물학적 처리가 어려워 물리화학적 처리 방법이 요구되어진다. 이러한 폐수의 특성상 질소 및 인의 제거는 struvite 결정화공법을 적용하고, 불소제거는 일반적으로 사용되어지는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용한 응집 침전법을 제시할 수 있다. 마그네슘(Mg^{2+}), 암모늄(NH_4^+), 인(PO_4^{3-})의 몰 비가 1 : 1 : 1로 결합된 struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 결정화 공법은 고농도의 질소와 인을 동시에 처리할 수 있는 기법이며, 체류시간이 짧고 별도의

† To whom correspondence should be addressed.
gatorlee@chungbuk.ac.kr

시설이 불필요하여 부지면적을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 struvite 결정화 공법은 고농도의 불소가 폐수 내 공존할 경우 MgF_2 와 같은 물질을 형성하여 struvite 결정화 반응에 방해인자로 작용하고(Ryu et al., 2008) 결정화에 필요한 교반조건($G \cdot t$)도 더 크게 요구된다(김진형, 2009). 따라서 struvite 결정화 방법에 의해 효과적으로 질소 및 인을 제거하기 위해서는 struvite 결정화 전에 불소를 사전에 전 처리하여 주는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 불소를 처리하기 위해서는 강알칼리 상태(약 pH 11 이상)에서 칼슘(Ca)염을 이용한 불소의 응집 침전법이 많이 선호되고 있다. 하지만 이러한 기존 방법을 사용할 경우 불소뿐만 아니라 $PO_4\text{-P}$ 역시 Ca염과 반응하여 hydroxylapatite($Ca_5(PO_4)_3(OH)_2$) 형태로 침전되기 때문에 불소 처리 후 후단에서 struvite 결정화 방법에 의한 질소 및 인 처리 시 P 원이 부족해지기 때문에 외부에서 P를 별도로 공급해 주어야 하는 단점이 있다(주지하다시피 struvite 결정화 반응이 일어나기 위해서는 Mg:N:P의 이론적 몰비가 1:1:1이 되어야 함). 이는 공정 운영에 있어 경제성과 직결되는 문제이므로 절대 간과해서는 안 될 부분이다.

따라서 본 연구의 목적은 칼슘(Ca) 염을 이용하여 기존 방법에 비해 산성조건에서 불소 제거율 유지 및 인의 제거는 최소화시키고, 발생하는 슬러지 함수율을 저감시키는데 있다.

2. 연구방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 폐수 성상

본 연구에 사용된 폐수는 고농도의 질소, 인 및 불소가 함유된 반도체 폐수를 C전자회사로부터 공급받아 사용하였다. 폐수의 성상은 Table 1과 같다. pH는 2.9로 부식성 및 유해성이 강한 산성을 띠고 있으며 불소(F)의 농도는 평균 207.1 mg/L이고, 인산염(PO_4^{3-})의 농도는 평균 188.8 mg/L로 관찰되었다.

Table 1. Characteristics of raw semiconductor wastewater

Cations	Concentration (mg/L)	Anions	Concentration (mg/L)
Na^+	7.1 (6.8~19.5)	F^-	197.1 (191~232.8)
$NH_4^+\text{-N}$	80.8 (73.1~86.4)	Cl^-	8.7 (6.9~11.8)
K^+	7.3 (2.0~10.1)	NO_3^-	10.2 (8.3~11.7)
Mg^{2+}	2.5 (1.8~3.93)	PO_4^{3-}	209.2 (167.3~209.2)
Ca^{2+}	8.3 (5.0~12.2)	SO_4^{2-}	3.5 (0~12.7)
pH	2.90		

2.1.2. 실험 재료

불화칼슘 결정화 반응을 위한 모든 실험은 6개의 paddle를 가진 표준 Jar-tester를 이용하였다. paddle의 크기는 25.4 × 76 mm이고, paddle와 shaft는 스테인레스 스틸 재질로 제작되었으며, 교반 장치는 tachometer와 조정장치가 부착되어 0~390 rev/min으로 회전수를 조절할 수 있도록 구성

되었다. 실험 시 사용한 Jar는 아크릴 재질로 제작되었으며, 크기는 115 × 115 × 210 mm이다. 폐수의 양은 2.0 L로 일정하게 하였다. Seed 물질로는 CaF_2 (Calcium fluoride) 시약을 사용하였다. pH 조절을 위해 2.5 N NaOH 및 5 N HCl을 이용하였으며 Ca이온의 공급원으로는 $Ca(OH)_2$ (Calcium hydroxide)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. pH의 영향

pH의 영향을 관찰하기 위하여 준비된 Jar에 대상 폐수를 2.0 L 균일하게 취하고 370 sec^{-1} 로 교반시켰다. 초기 pH 및 온도 측정 후 분석화학용 CaF_2 를 seed 물질로 0.5 g/L 주입하였고, Ca이온의 공급원으로 $Ca(OH)_2$ 1.0 [Ca]/[F] (mol/mol)을 첨가하였다. Ca원 주입 즉시 임의적으로 pH를 2.5 N NaOH 및 5 N HCl을 이용하여 2~8로 조정한 후 각각의 pH에서 1 hr 반응 시켰다. 불소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 인과 불소를 분석하였으며 상등수를 채취하고 남은 시료는 20시간 방치 후 함수율을 측정하여 pH에 따른 효율을 비교·분석하였다. pH meter (InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 calibration한 후 사용하였다.

2.2.2. Ca화합물에 따른 Ca이온의 주입량 결정

Ca이온의 주입량을 결정하기 위하여 대상폐수 2.0 L를 준비 한 후 CaF_2 를 seed 물질로 0.5 g/L, Ca이온의 주입량은 $Ca(OH)_2$ 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 2.0 [Ca]/[F] (mol/mol)을 첨가 하였다. 이때 pH는 칼슘 원을 주입 즉시 2.2.1절에서 결정된 잔류 인의 농도 및 불소제거효율이 높고 함수율이 낮은 값으로 고정한 후 1 hr 동안 370 sec^{-1} 로 반응 시켰다. 불소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 인과 불소를 분석하였다. 남은 시료는 20 시간 방치 후 침전된 슬러지를 취하여 함수율을 측정하였다.

2.2.3. Seed(CaF_2) 물질의 주입량 결정

Seed의 주입량을 결정하기 위하여 대상폐수 2.0 L를 준비 한 후 초기 pH 및 온도를 측정하였다. Seed 물질을 0.0, 0.5, 1.5, 3.0, 4.5 및 6.0 g CaF_2/L 로 첨가한 후 2.2.2절에서 결정된 잔류 인의 농도 및 불소제거효율이 높고 함수율이 낮은 값의 Ca량을 첨가하였다. 그 후 2.2.1절의 연구에서 얻어진 pH를 유지하면서 1 hr 동안 370 sec^{-1} 로 반응시켰다. 불소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 인과 불소를 분석하였다. 이 경우에도 남은 시료는 20 시간 방치 후 침전된 슬러지를 취하여 함수율을 측정하였다.

2.2.4. 기존의 불소 제거방법

기존의 불소 제거방법 적용 시 함수율, 불소 및 인 제거

효율을 살펴보기 위해 Jar에 대상 폐수를 2.0 L 균일하게 취하고 370 sec⁻¹로 교반시켰다. 초기 pH 및 온도를 측정 후 분석화학용 CaF₂를 seed 물질로 0.5 g/L 주입하였고, Ca 이온의 공급원으로 Ca(OH)₂ 1.3 [Ca]/[F] (mol/mol)을 첨가하여 1 hr 반응시켰다. 불소와 인의 처리 특성을 평가하기 위하여 30 min 침전 후 상등수를 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 인과 불소를 분석하였다. 이 경우에도 남은 시료는 20 시간 방치 후 침전된 슬러지를 취하여 함수율을 측정하였다.

2.3. 분석 방법

인은 Standard Method(APHA, 2005)에 준하여 Ascorbic Acid Method법에 의하여 분석하였다. 불소를 포함한 이온 분석은 Ion chromatograph(DX-80, Dionex, USA)을 이용하여 분석하였다. 음이온 분리는 IonPac AG4A-SC(50 mm × 4 mm) guard column과 Ion PacAG4A-SC(250 mm × 4 mm) Analytical column을 사용하였다. Eluent 성상은 1.8 mM Na₂CO₃ / 1.7 mM NaHCO₃로 하였으며 2 mL/min로 공급하였다. 양이온 eluent는 20 mM Methane sulfonic acid로 제조하여 1 mL/min 유량으로 공급하였다. 함수율은 폐기물 공정 시험법의 수분 및 고형물 시험법에 의해 측정하였으며 함수율 계산은 식 (1)에 의하여 구하였다.

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

- W₁ = 증발접시를 105-110°C 1시간 건조시킨 후 황산 데시케이터 안에서 방냉 후 항량 무게
- W₂ = 증발접시에 시료를 취한 무게
- W₃ = W₂의 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. pH 영향

Fig. 1은 Ca(OH)₂의 pH 영향을 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 불소의 제거효율은 증가하다가 pH 4 이상에서는 낮아지는 경향을 보였으며(Fig. 1(b)) 함수율 및 인 제거효율(Fig. 1(a),(c))은 증가하는 경향을 나타냈다. 불소 제거 효율이 pH 4 이상에서 감소한 원인은 높은 pH에서는 Ca 원이 불소와 반응하기보다는 인산염과 반응할 확률이 높기 때문이다(김영임, 2003). 따라서 인산염의 경우 pH가 증가할수록 제거효율은 계속 증가하는 경향을 보였다. 하지만 불소 제거효율이 최적인 지점에서의 인 제거 효율은 약 33% 정도로서 낮은 제거 효율을 보였다. 높은 pH에서 Ca(OH)₂를 이용한 기존 불소 처리 방법에 의하면 불소처리 효율 역시 높지만 인 처리 효율도 매우 높은 것을 알 수 있다(Table 2). 기존의 처리방법은 Ca(OH)₂ 주입으로 인해 pH가 상승하므로 Ca의 주입량이 증가하면서 불소처리 효

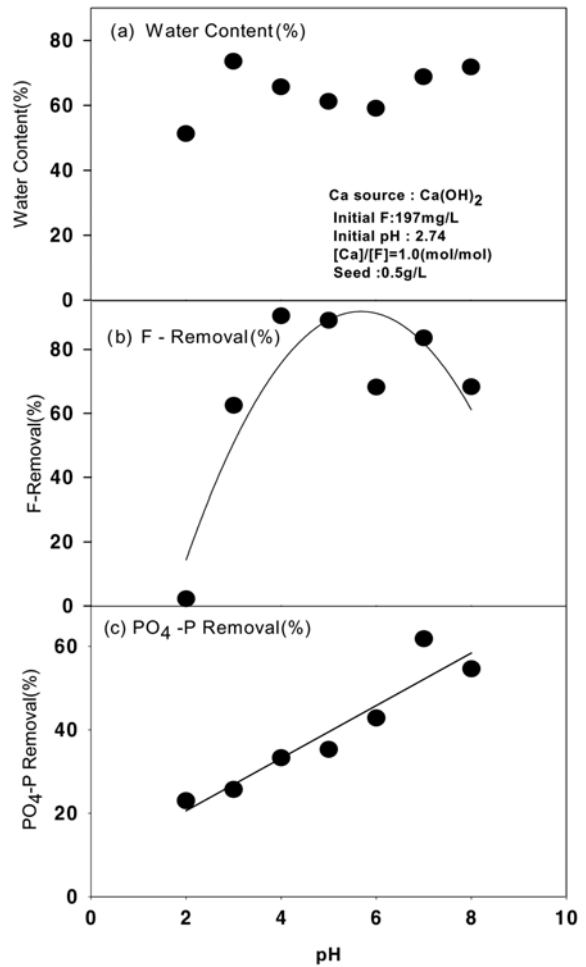


Fig. 1. Treatability characteristics of semiconductor wastewater as a function of pH using Ca(OH)₂ as calcium sources. (a) water content, (b) F removal, (c) PO₄-P removal

Table 2. Coagulation results in conventional method using Ca(OH)₂

Items	Results
Final pH	11.26
PO ₄ -P removal (%)	99.75
F removal (%)	89.1
Water content (%)	84.8

율 및 인 처리 효율이 상승한 것으로 사료된다. 또한 불소는 처리되어진 인산염에 의해 응집 침전이 일어나 제거효율이 pH가 증가하여도 높은 것으로 판단된다. 반도체 폐수 처리 시 불소처리만을 고려한다면 기존 처리 방법도 효과적이지만 후단에 struvite 결정화 방법에 의한 질소 및 인 처리까지 고려한다면 기존 처리 방법은 인이 과다하게 제거되기 때문에 효과적이지 못하다.

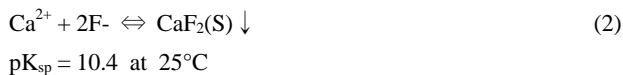
침전 시 발생한 슬러지의 함수율의 경우 불소 제거효율이 최적인 지점에서 낮은 경향이 관찰되었다. Benefield 등 (1982)에 의하면 Ca(OH)₂ 물질 자체가 가지고 있는 수산기(OH) 때문에 생성되는 침전물 또한 수산기(OH)로 결합된

착화합물(soluble complexes)로 구성될 가능성이 높고, 이 수산기(OH)는 물(H₂O)로 전환되기 쉽다고 보고하였다. pH가 증가함에 따라 함수율은 Ca원 자체가 가지고 있는 수산기로 인해 착화합물이 생성되어 함수율이 증가하였고, 또한 인산염이 칼슘과 반응하여 CaF₂ 결정 성장에 영향을 주어 (Amjad, 1993) CaF₂ 결정이 미세하게 생성되어 처리되어진 인산염과 같이 응집처리되면서 함수율이 증가한 것으로 사료된다. pH가 4 이하인 경우에는 불소 및 인 제거 효율이 낮기 때문에 이로 인해 침전물의 함수율이 높은 것으로 사료된다.

결론적으로 Ca(OH)₂를 이용한 불소 제거 시 기존 방법은 F, PO₄-P 제거효율이 각각 89.1 및 99.8%로 관찰되어 불소 및 인 제거 효율이 모두 높은 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 적용한 낮은 pH에서 불소를 제거한 경우 pH 4에 F 및 PO₄-P 제거 효율이 90.5 및 33.3%로 나타나 불소 제거효율은 비슷한 반면 인 제거효율은 월등히 낮은 것으로 관찰되었다. 또한 함수율 역시 기존 방법은 약 85%의 함수율을 보인 반면 본 연구에서 적용한 방법의 경우 약 65%의 함수율을 보여 기존 방법보다 불소 제거 및 함수율에서도 월등히 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

3.2. Ca주입량에 따른 영향

pH 4에서 [Ca]/[F](mol/mol)의 주입량에 따른 실험 결과는 Fig. 2와 같다. 칼슘원의 주입량이 증가할수록 불소 및 인의 제거효율은 상승하였으며 함수율은 감소하다가 일정해지는 경향이 나타났다. 나재식(1999)는 수산화칼슘의 주입량이 증가할수록 불소의 제거효율이 증가하였다고 보고하였다. 이명진 등(2002)은 Ca의 주입이 증가할수록 이론적인 용해도보다 낮은 농도를 얻을 수 있지만 처리수에 잔류하는 칼슘의 농도가 증가해 후단의 공정에서 스케일 형성 등의 문제를 발생시키고 약품 효율이 감소하여 주입약품을 증가시켜야 하는 단점이 발생하게 되었다고 보고하였다. 김영민(2003)은 pH 4에서 칼슘이온이 증가할수록 제거율 또한 물 비에 상응하는 수치로 감소한다고 보고하였다. 본 연구에서도 Ca(OH)₂의 주입량이 증가할수록 불소의 제거효율이 증가하는 경향이 관찰되었다.



불소(F)를 Ca에 의해 CaF₂로 침전 제거할 경우 이론적으로 용해도 식에 의해 불소의 용해도는 4.3×10^{-4} M이므로 8 mg/L까지 제거할 수 있지만 불소의 용해도가 과량의 Ca이온이 존재할 때 공동이온효과에 의하여 불소농도를 이론적 처리 한계인 2 mg/L까지 더 낮출 수 있다(Rabosky and Miller, 1974). 그러나 본 연구에서는 Ca(OH)₂는 최대 11 mg/L까지 제거되었다. 이는 인의 제거효율이 증가하는 경향을 보아 주입된 Ca가 인산염과 반응한 것으로 사료된다. 함수율이 감소하다가 증가하는 경향은 칼슘 주입량이 증가할수록 인산염의 제거가 증가하면서 생성된 미세한 CaF₂

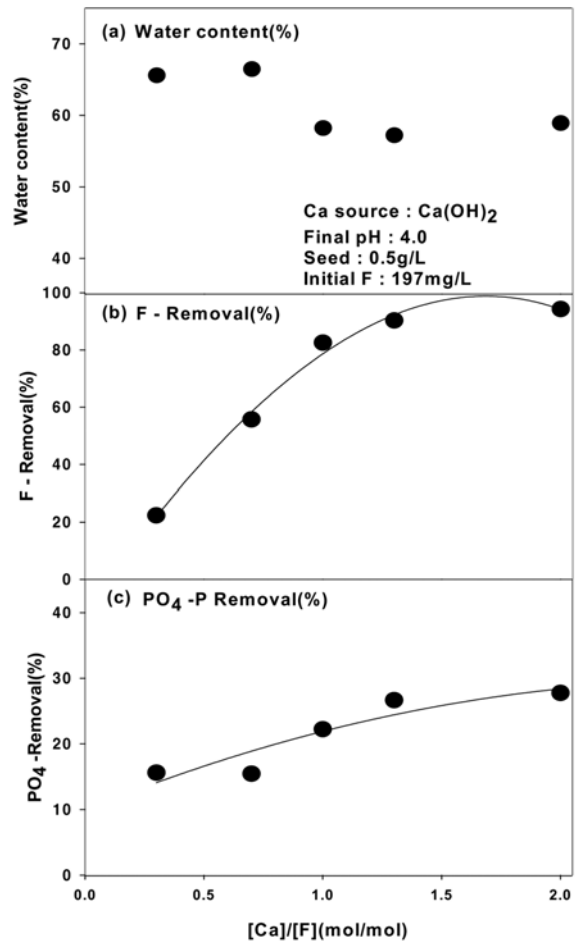


Fig. 2. Treatability characteristics of semiconductor wastewater as a function of calcium to fluoride ratio using Ca(OH)₂ as calcium sources. (a) water content, (b) F removal, (c) PO₄-P removal

결정과 함께 응집처리되면서 그에 따라 함수율이 증가한 것으로 보인다. 이에 Ca(OH)₂의 [Ca]/[F](mol/mol)는 현장 적용 시 약품 절감 등의 경제적인 측면을 고려하여 1.0 [Ca]/[F] (mol/mol)로 결정하였다.

3.3. Seed 물질 주입량에 따른 영향

Ca원의 종류에 따른 seed 물질(CaF₂) 주입량에 따른 영향은 Fig. 3에 나타내었다. 3.1, 3.2절에서 정해진 pH 및 Ca(OH)₂ 주입 후 seed 물질의 주입량을 변화시키면서 관찰하였다. CaF₂의 주입량이 증가할수록 함수율은 낮아지며 불소 및 인의 제거효율에는 변화가 없는 것으로 관찰되었다. Calcium fluoride의 형성 반응은 느린 반응으로 속도제한 단계가 결정성장 단계가 아니라 핵생성 단계이며 형성된 calcium fluoride는 매우 미세한 입자로서 침전속도가 느린 특징을 가지고 있다. 하지만 seed 주입 시 반응을 촉진시키고 입자크기를 증가시켜 고액 분리가 잘 된다고 알려져 있다(Parthasarathy et al., 1986). 본 연구에서는 seed를 첨가하여 seed 표면에 용존된 F와 Ca이온을 흡착하여 결정으로 성장시켜 처리하였다. 이에 함수율의 저감은 seed 주입량을 증가시켜 Ca와 F의 농도가 일정한 상태에서 접

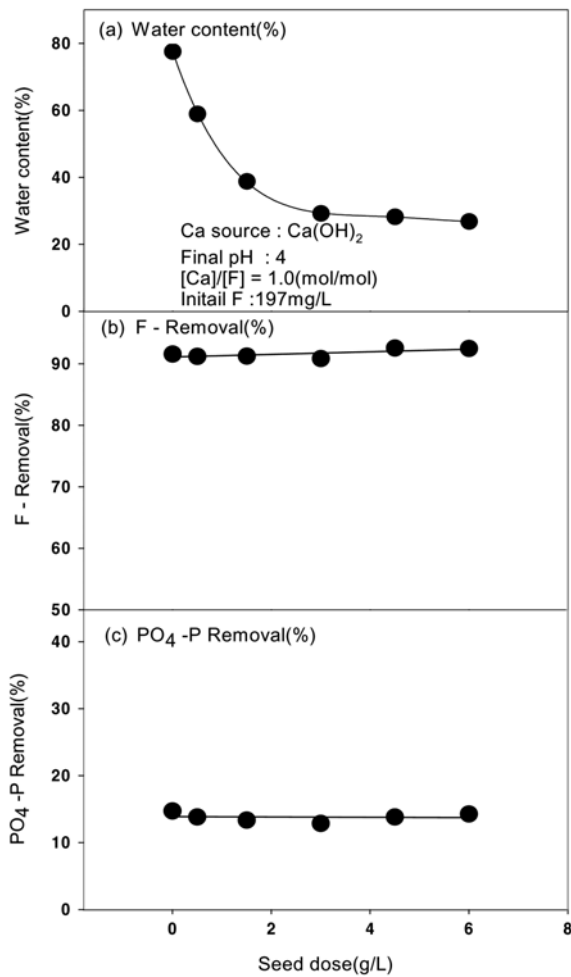


Fig. 3. Effect of seed dosage on treatability of semiconductor wastewater in using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as calcium sources: (a) water content; (b) F removal; (c) $\text{PO}_4\text{-P}$ removal.

축 횡수가 증가함에 따라 고액분리가 잘 이루어져 함수율이 저감되어진 것으로 사료된다. Macaskill and Bates(1977)에 따르면 CaF_2 의 표면 흡착은 표면적과 용액의 이온강도에 의하여 용해도 상수를 변화시킨다고 보고했다. 또한 Hamza and Hamdona(1991)는 seed 물질의 전체 표면의 5%정도만 용해 반응에 영향을 주기 때문에 무시할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 seed 주입량이 불소 제거에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이는 seed 주입량 변화가 불소 처리에 영향이 주기 보다는 결정 성장에 영향을 주었기 때문인 것으로 사료되며 이러한 결과는 Hamza and Hamdona(1991)의 보고와 일치하였다. Seed(CaF_2)(g/L) 주입량은 잔류 인의 농도 및 불소의 제거효율이 높고 함수율이 낮은 1.5(g/L)로 나타났다. 기존 처리 방법에 비해 이때의 함수율 및 인 제거효율은 46 및 86.4% 낮게 나타났으며 불소는 2.1% 높은 제거효율을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 반도체폐수 내에 함유된 불소를 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

를 이용하여 제거 시 후단의 struvite 결정화 방법을 이용한 질소 및 인 처리를 고려하여 불소 처리 효율은 높이고 잔류 인 농도는 증가시키는 기술과 침전 제거된 슬러지의 함수율을 저감시키는 기법에 대하여 연구하였다. 연구 수행 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 높은 pH에서 불소를 처리하는 기존 불소 처리 방법과 본 연구에서 수행한 낮은 pH에서 불소처리 효율은 높으면서 인 처리 효율은 낮추는 방법을 비교한 결과 기존 처리 방법(pH 11.3)의 경우 F 및 $\text{PO}_4\text{-P}$ 모두 약 89.1 및 99.8%로 높은 제거 효율을 보인 반면 본 연구에서는 pH 4에서 F 제거 효율은 약 90.5%로 관찰되어 기존 처리 방법보다 오히려 처리 효율이 높았으며, $\text{PO}_4\text{-P}$ 제거 효율은 약 33%로 기존 방법에 비해 인 제거 효율을 낮게 유지할 수 있었다. 또한 함수율 역시 기존 방법에 비해 본 약 20% 더 낮은 것으로 나타났다.
- 2) pH 4에서 칼슘과 불소의 몰 비(Ca/F)에 따른 영향을 살펴본 결과 불소 및 인 제거 효율은 주입 몰 비가 증가함에 따라 제거율도 증가하는 것으로 관찰되었다. 함수율의 경우 Ca 양이 증가함에 따라 감소하다가 일정해지는 경향을 보였다.
- 3) Seed 주입량에 따른 영향을 살펴본 결과 주입량에 따라 불소 및 인 제거 효율은 영향을 받지 않았고 함수율의 경우 seed의 주입 양을 증가시키에 따라 급격히 감소함을 알 수 있었다.

사 사

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

참고문헌

- 김영임(2003). 칼슘 침전법에 의한 불소 및 인산 폐수 처리에 관한 연구. 석사학위논문, 이화여자대학교.
- 김진형(2009). Struvite 결정화 공법을 이용한 반도체 산업폐수처리와 영향인자 해석. 박사학위논문, 충북대학교.
- 나재식(1999). 소석회와 회토류 흡착제를 이용한 불소제거 연구. 신기술연구소논문집, **28**, pp. 181-187.
- 이명진, 박세진, 김창균, 윤태일(2002). Calcium Chloride와 Alum을 이용한 불소제거. 대한환경공학회지, **24**(12), pp. 2151-2161.
- Amjad, Z. (1993). Performance of Inhibitors in Calcium Fluoride Crystal Growth Inhibition. *Langmuir*, **9**, pp. 597-600.
- Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N., and Elmidaoui, A. (1998). Optimization of fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination*, **120**(3), pp. 263-271.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., U.S.A.
- Hamza, S. M. and Hamdona, S. K. (1991). Kinetics of Dissolution of Calcium Fluoride Crystals In Sodium Chloride

- Solutions: Influence of Additives. *J. Phys. Chem.*, pp. 3149-3152.
- Macaskill, J. B. and Bates, R. G. (1977). Solubility product constant of calcium fluoride. *The Journal of Physical Chemistry*, **81**(5), pp. 496-498.
- Parthasarathy, N., Buffle, J., and Haerdi, W. (1986). Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of wastewaters. *Wat. Res.*, **20**(4), pp. 443-448.
- Rabosky, J. G. and Miller, J. P. (1974). Fluoride Removal by Lime Precipitation and Alum and Polyelectrolyte Coagulation. *Proceedings of 29th Industrial Waste Conference Purdue University*, pp. 669-676.
- Ryu, H. D., Kim, D. K., and Lee, S. I. (2008). Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **156**(1-3), pp. 163-169.
- Yang, M., Hashimoto, T., Hoshi, N., and Myoga, H. (1999). Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. *Water Research*, **33**(16), pp. 3395-3402.
- Zabban, W. and Helwick, R. (1975). Defluoridation of Wastewater. *Proceedings of 30th Industrial Waste Conference Purdue University*, pp. 479.