

# 유동상 반응기를 이용한 반도체 폐수의 불소 처리

## Treatment of Fluoride in Semiconductor Wastewater by using Fluidized Bed Reactor

안명기 · 김금용 · 류홍덕 · 이상일<sup>†</sup>  
 Myeong-Ki An · Keum-Yong Kim · Hong-Duck Ryu · Sang-Il Lee<sup>†</sup>

충북대학교 환경공학과  
 Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(2010년 2월 3일 접수, 2010년 4월 27일 채택)

**ABSTRACT** : This work was initiated both to maximize purity of calcium fluoride sludge and to minimize water content in the settled sludge. The sludge was produced in the process of fluoride removal of semiconductor wastewater by the addition of  $\text{Ca}^{2+}$  ion. Fluidized bed reactor(FBR) using calcium fluoride as a seed was adapted. Optimum pH and molar ratio of  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$  were determined in lab-scale study. The experimental results showed that fluoride removal was increased as pH and molar ratio of  $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$  increased, with the best removal of 79.8% in an optimum condition. In the optimum point of fluoride removal, very low  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal of 9.3% was observed. It indicates forming  $\text{CaF}_2$  crystal of high purity, when side reaction of calcium with phosphate was minimized. In addition, water content of settled sludge was 19.3%, which is relatively low compared to other fluoride removal processes. Consequently, the FBR process proposed in this study was very effective in fluoride removal, producing good sludge of high purity and less water content.

**Key Words** : Fluidized Bed Reactor, Fluoride Removal,  $\text{CaF}_2$ , Water Content

**요약** : 본 연구에서는 반도체 폐수에 함유된 불소 처리 시 유동상 반응기 (FBR)을 이용하여 불소 제거 효율을 극대화 시키는 조건에서 발생하는 슬러지의 함수율을 최소화 시키고  $\text{CaF}_2$ 의 순도를 높이고자 하였다. 이를 위해 최적 pH 및  $\text{Ca}^{2+}$  주입 몰 비 ( $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$ )가 도출되었다. 연구 결과 pH 및  $\text{Ca}^{2+}$  주입 몰비가 증가함에 따라 불소 제거효율은 증가하였으며, 최적 조건에서 79.8%의 불소제거효율이 관찰되었다. 불소 제거 효율이 최적인 조건에서 인 제거 효율은 약 9.3% 로서 불소 제거 시  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 부 반응이 거의 발생하지 않아 높은 순도의  $\text{CaF}_2$ 이 침전 슬러지로 발생하는 것으로 나타났다. 또한 이때 슬러지 함수율은 약 19.3%로 매우 낮은 것으로 나타나 불소 제거, 슬러지 순도 및 함수율 측면에서 FBR은 매우 효과적인 불소 제거 공정인 것으로 나타났다.

**주제어** : 유동상 반응기, 불소제거, 불화칼슘, 함수율

### 1. 서론

불소는 자연 수중에 존재하는 물질로서, 해수 및 하천에서의 농도는 1.3 mg/L, 화산지대 등에서는 10 mg/L 존재하지만, 일반적으로는 2 mg/L 이하로 존재한다.<sup>1)</sup> 음료로서 미량(1 mg/L 미만) 섭취 시 필수 영양소로서의 작용과 충치 예방에 효과가 있지만, 과잉섭취 시에는 갑상선 장애, 신경손상, 치아변색 및 불소증을 유발할 수 있다. 국내의 경우 법적으로 불소 화합물에 대하여 배출 허용기준을 정하고 있으며 청정지역의 경우 3 mg/L 이하, 기타 배출지역에 대해서는 15 mg/L 이하로 규정하고 있다.<sup>2)</sup> 현대 산업사회에서 불소는 화학적 활성이 극히 강한 특성으로 인해 유리제조업, 알루미늄

과 철 제조공정, 요업공업, 전기도금 공정 및 전자관련 부분에서 많이 사용되고 있다.<sup>3)</sup> 이들 산업체로부터 발생하는 배출수에는 상당량의 불소가 포함되어있다. 특히 반도체 제조 공정 중 화학적 반응에 의한 습식 식각공정은 질산, 인산 및 불산 등의 무기산을 많이 사용하기 때문에 생성되는 폐수에는 여러 종류의 무기산이 혼합되어 고농도로 배출되어진다.

불소가 고농도로 함유된 폐수는 일반적으로 칼슘을 주입하여 불소를 제거한다. 하지만  $\text{CaF}_2$  형성 반응은 속도제한 단계가 결정성장 단계가 아니라 핵생성 단계이기 때문에 형성 반응이 느리며 생성 입자는 매우 미세하게 생성된다.<sup>4)</sup> 또한 이 방법으로 불소를 제거하면 높은 함수율(40~60%) 및 낮은 순도의  $\text{CaF}_2$ (40~60% of  $\text{CaF}_2$ )이 생성되어 슬러지 처

<sup>†</sup>Corresponding author : E-mail : gatorlee@chungbuk.ac.kr TEL : 043-261-2469 FAX : 043-272-2469

리 비용이 고가인 단점이 있다.<sup>5)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위해 seed 물질을 주입 하면 CaF<sub>2</sub> 형성 반응을 촉진 시키고 입자 크기를 증가시켜 고액 분리가 잘 된다고 알려져 있다.<sup>6)</sup>

Seed 물질을 주입하여 불소를 처리하는 방법 중 Fluidized Bed Reactor(이하: FBR)를 이용하는 방법이 있다. FBR는 음용수의 단물화, 인의 제거<sup>7)</sup>, 불소의 제거<sup>4)</sup> 및 폐수로부터 중금속의 재활용<sup>8)</sup> 등 다양한 폐수 처리에 이용되어 왔다. 특히 FBR을 통해 불소를 제거할 경우 결정화 및 주입되는 seed 물질에 흡착처리 되면서 불소 제거효율의 향상 및 고 순도의 CaF<sub>2</sub> 슬러지가 생성되는 장점이 있다.<sup>9~10)</sup> 그러나 성장한 pellets의 내부에는 CaF<sub>2</sub>이 아닌 초기에 seed 물질로 주입된 CaCO<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 등이 존재하므로 처리 후의 CaF<sub>2</sub>을 불산 제조의 원료인 형석(주성분: CaF<sub>2</sub>)의 원료로서 재이용 및 재활용<sup>11)</sup> 할 경우 불순물로 인한 문제를 야기할 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 불소, 인 및 암모니아성 질소가 고농도로 존재하는 반도체 폐수를 효과적으로 처리하는데 있다. 이를 위하여 FBR의 유동층을 CaF<sub>2</sub>으로 사용하여 불소를 단독처리 함에 있어 불소 제거효율 향상, 함수율 저감 및 슬러지의 순도 향상을 위한 연구를 수행하였다. 즉, FBR로 불소 제거 시 pH와 [Ca<sup>2+</sup>]/[F<sup>-</sup>] (mol/mol)가 미치는 영향을 살펴봄으로써 효율적인 FBR 운영을 위한 최적의 pH 및 반응몰비([Ca<sup>2+</sup>]/[F<sup>-</sup>](mol/mol)) 도출을 목표로 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 폐수 성상

본 연구에 사용된 폐수는 고농도의 질소, 인 및 불소가 함유된 반도체 폐수를 C 전자회사로부터 공급받아 사용하였다. 폐수의 성상은 Table 1과 같다. pH는 2.8로 부식성 및 유해성이 강한 산성을 띠고 있으며 불소(F<sup>-</sup>)의 농도는 평균 330.2 mg/L이고, 인산염(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)의 농도는 평균 322.7

Table 1. Characteristics of raw semiconductor wastewater

| Component                        | Concentration(mg/L) |       |       |
|----------------------------------|---------------------|-------|-------|
|                                  | Average             | Max.  | Min.  |
| F <sup>-</sup>                   | 330.2               | 353.0 | 316.6 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P | 322.7               | 387.4 | 273.4 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N  | 137.8               | 140.6 | 134.7 |
| pH                               | 2.8                 | 3.0   | 2.7   |

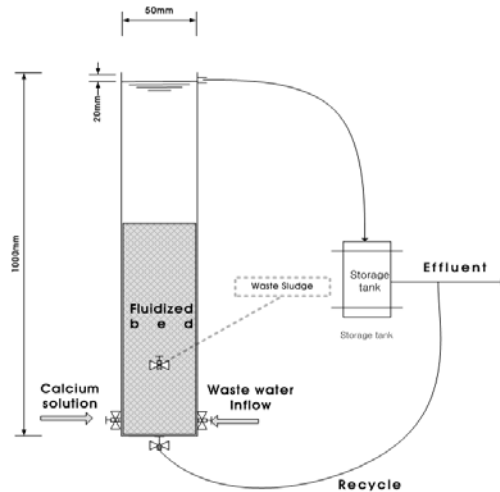


Fig. 1. Schematic representation of the fluidized bed reactor

mg/L, 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)는 137.8 mg/L로 관찰되었다.

#### 2.1.2. 실험 장치(FBR)

불소처리를 위한 모든 실험은 Fig. 1에 도시한 장치를 사용하여 실험하였다. FBR의 외경은 50 mm이고 높이는 1000 mm이다. 유출되는 지점은 FBR 상부에서 20 mm 아랫부분의 유출 지점을 통해 자연 유하에 의해 배출하였다. 유입수 및 칼슘 주입은 하부에서 15~30 mm 위치에 설치하였고, 슬러지 인발은 fluidized bed가 충분히 이루어지는 하부의 55~75 mm 지점에 밸브를 설치하여 인발 하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. pH 및 Ca<sup>2+</sup>이온 주입량에 따른 영향

pH 및 Ca<sup>2+</sup>이온 주입량의 영향을 관찰하기 위하여 원수의 초기 pH 및 온도 측정 후 FBR에 분석화확용 CaF<sub>2</sub>을 seed 물질로 50 g 주입하였다. pH는 주입 원수를 2.5 N NaOH 및 1 N HCl을 사용하여 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 및 6.0으로 조절하여 대상 폐수를 21.7 mL/min 으로 유입하였다. 칼슘은 CaCl<sub>2</sub>(Calcium chloride)를 사용하여 각 pH 조건마다 0.5, 1.0 및 1.5 [Ca<sup>2+</sup>]/[F<sup>-</sup>](mol/mol)로 맞추어 2.17 mL/min으로 주입하였다. 해당 주입물 농도는 실험 전 원수의 불소 농도를 분석하여 목적하는 몰 비에 맞게 각각 제조하여 사용하였다. 주입 후 1 hr 경과 후 FBR을 통과한 유출수를 31~55 mL/min으로 순환시켜 fluidized bed를 형성시켰다. 2 hr 이후부터 배출되는 유출수는 채취하여 0.45 μm membrane 여지로 여과한 후 암모니아성 질소, 인 및 불소를 분석하였다. 이와 같은 방법으로 매 시간마다 유출수를

채취하였고, 유입시작 후 4 hr이 경과 했을 때 슬러지를 인발하여 함수율을 측정하였다. 이와 동일한 방법으로 각 pH 조건마다 실험을 반복 진행하여 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  (mol/mol)에 따른 효율을 비교·분석 하였다. 시험에 사용된 pH meter (InoLab pH-720: SenTix 전극, WTW, Germany)는 매 실험마다 calibration한 후 사용하였다.

### 2.3. 분석 방법

정인산은 Standard Methods (APHA, 2005)에 준하여 Ascorbic Acid Method법에 의하여 분석하였다. 불소를 포함한 이온 분석은 Ion chromatograph(DX-80, Dionex, USA)를 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  $Na_2CO_3$ /1.7 mM  $NaHCO_3$ 으로 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.

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

$W_1$  = Sludge 여과 전의 증발접시와 유리섬유 여지의 항량 무게(mg)

$W_2$  = Sludge 여과 후의 증발접시와 유리섬유 여지 무게(mg)

$W_3$  =  $W_2$ 의 항습시료를 105-110°C의 건조기 안에서 4시간 건조시킨 다음 황산 데시케이터 안에 넣어 방냉 후 항량 무게(mg)

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 반도체 폐수 내 불소를 fluidized bed를 이용하여 처리할 경우 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 증가에 따른 불소 및 인 제거효율과 함수율에 미치는 영향을 등고선 그래프를 이용하여 살펴보았다.

Fig. 2는 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비 증가에 따른 불소 제거효율을 나타낸 것이다. 불소 제거 효율은 pH가 증

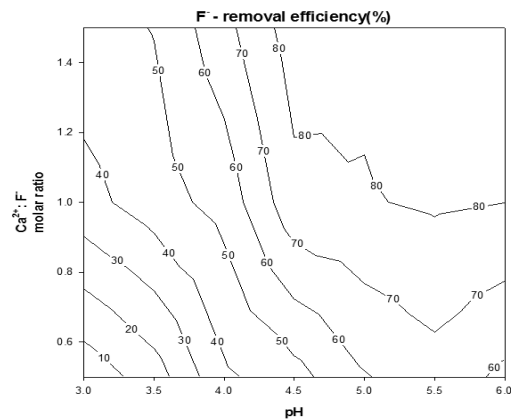


Fig. 2. Effects of pH and the molar ratio of  $Ca^{2+}$  to  $F^-$  on fluoride removal: this figure was showed contour graph

가하고,  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비가 증가할수록 불소제거가 잘 일어나는 경향을 보였다. 일반적으로 폐수 중에 포함된 불소 형태는 강산 영역에서  $H_2F_2$  및 HF의 형태로 존재하며 pH가 증가함에 따라 불소 이온으로 해리되기 때문에 불소제거율은 pH와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>12~13)</sup> 이러한 불소이온을 흡착처리 할 경우 최적의 pH는 3.5~6.5로 알려져 있으며 그 중 최대로 흡착되어지는 pH는 6.0~6.5로 보고된바 있다.<sup>12,14)</sup> 이는 강염기 상태의 pH에서 불소 이온의 해리가 많이 일어나지만 수중의 수산기(OH<sup>-</sup>)로 인해 산화물 경쟁이 일어나 불소 제거가 감소하기 때문이다.<sup>15)</sup> 본 연구에서도(Fig. 2) 같은  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비에서 pH가 증가함에 따라 불소 제거효율이 증가하는 경향이 나타났다. 이는 해리된 불소 이온의 양이 증가하여  $CaF_2$ 의 생성량이 많아지고, 증가된 불소이온이 seed 물질로 투입된  $CaF_2$ 에 흡착되어 불소 제거효율이 증가한 것으로 사료된다.

$CaF_2$ 의 용해도는 불소와 칼슘이 여러 가지 이온들과 혼합되어 존재할 때 화학 양론적으로 반응하지 않고<sup>16)</sup>,  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol)의 몰비를 증가시키면 공통이온 효과에 의해 이론적인 불소 농도의 한계치 보다 더 낮은 농도를 얻을 수 있다.<sup>15)</sup> 본 연구의 대상 폐수는 다량의 음이온 및 양이온을 함유하고 있어  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  (mol/mol)의 몰비 증가에 따라 화학 양론적으로 제거효율이 증가하지는 않았지만, 공통이온 효과에 의해 동일 pH에서  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  (mol/mol)의 몰비가 증가 할수록 제거효율이 상승한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol)의 몰비 증가에 따른 인 제거 효율을 나타낸 것이다. 인 제거 효율은 pH가 증

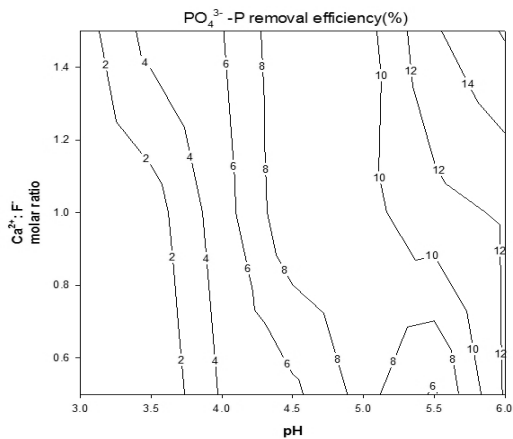


Fig. 3. Effects of pH and the molar ratio of  $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{F}^-$  on phosphorus removal: this figure was showed contour graph

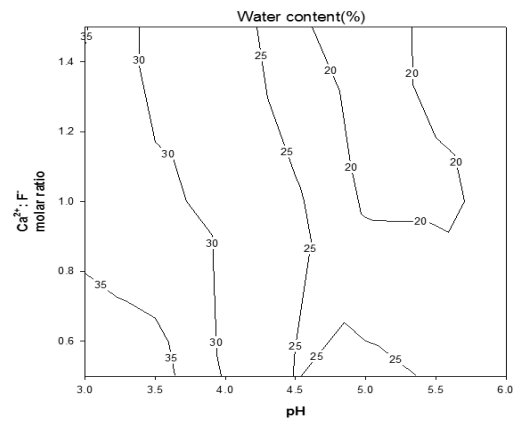


Fig. 4. Effects of pH and the molar ratio of  $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{F}^-$  on water content: this figure was showed contour graph

가할수록 증가하는 경향이 관찰되었으며,  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol) 몰비의 영향은 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 하지만 pH 5.0~5.5는 낮은  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol) 몰비에서 제거효율이 증가하지 않고 일정하게 관찰 되었다.

불소와 인이 함께 공존하는 경우에 pH가 높으면 주입된 칼슘이 불소와 반응하기 보다는 인산염과 반응할 확률이 높아지므로<sup>17)</sup> pH가 증가할수록 인의 제거효율이 상승한 것으로 판단된다. 또한  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol)의 몰 비가 높아지면 불소의 경우에서와 같이 공통이온 효과로 인해 낮은 pH에서 인의 제거효율이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 앞에서 주지했듯이 pH가 증가하면 불소 이온으로의 해리도가 증가하지만 인산염과 반응할 확률도 높아진다. 본 연구의 대상 폐수는 불소와 인이 공존하지만 pH가 5.0와 5.5 범위 이면서, 낮은  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol)의 몰비에서는 공통이온 효과의 영향을 받지 않아 칼슘이 인산염과 반응할 확률이 낮아지고 해리되는 불소 이온이 많기 때문에 불소 제거효율은 증가했지만 인 처리 효율은 일정하게 유지된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 pH 및  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol)의 몰비 증가에 따른 함수율을 나타낸 것이다. 함수율은 불소제거와 관련이 깊은 것으로 나타났다. 불소제거효율이 낮은 조건에서는 함수율이 높고, 제거효율이 증가함에 따라 함수율이 낮게 나타났다. 특히 불소 제거효율이 80% 이상인 지점에서는 함수율이 20%로 일정하게 나타나는 경향을 보였다.

$\text{CaF}_2$ 의 흡착은 표면적과 이온 강도에 영향을 받는다.<sup>18)</sup> 또한 seed 물질을 주입 할 경우 반응을 촉진시키고 고액분리가 효율적으로 이루어지며,<sup>6)</sup> seed 물질 표면에 불소와 칼슘

이 흡착될 경우에는 결정이 성장하여 비표면적이 작아지고 입자의 수분 보유능력은 감소된다.<sup>19)</sup> 본 연구에서도  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol)의 몰비가 증가할수록 칼슘이 seed 물질 표면에 접촉할 수 있는 면적이 많아져 불소의 흡착이 증가하고 그에 따라 물 분자가 붙을 수 있는 표면적이 작아지므로 함수율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

$\text{CaF}_2$  형성 반응은 느린 반응으로 속도제한 단계가 결정성장 단계가 아니라 핵생성 단계이기 때문에 매우 미세한 입자로 형성 된다.<sup>4)</sup> 안은 교반을 이용하여 pH 6.0,  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol) 1.0으로 운전 할 경우 불소 및 인 제거효율은 83.8 및 23.8%, 함수율은 64.8%로 보고하였다.<sup>19)</sup> 같은 조건에서  $\text{CaF}_2$ 을 fluidized bed로서 이용한 본 연구에서는 불소 및 인 제거효율이 80.1 및 12.3%로 나타났고, 함수율은 21%로 관찰 되었다. 불소제거 효율 면에 있어서는 두 방법에 있어서 큰 차이점을 보이고 있지 않지만 함수율은 FBR에 의한 반응이 교반에 의한 반응보다 약 43.8%의 함수율 저감 효과를 보였다. 더군다나 교반을 사용하여 불소를 제거하면 calcium fluoride의 일부가 급속 혼화과정에서 다시 분리되는 부정적 효과<sup>15)</sup>가 야기되며, 인 처리의 증가로 인해 함수율의 상승 현상이 나타나는 것으로 판단되므로 교반보다는 FBR을 이용하여 불소를 처리 하는 것이 더 효과적인 것으로 사료된다. 반도체 폐수의 효과적인 처리를 위해 FBR을 이용하여 반도체 폐수 내 불소 제거 시 최적의 pH 및  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{F}^-]$  (mol/mol)의 몰비는 각각 5 및 1.0으로 나타났다. 이때의 불소 및 인 제거효율은 각각 79.8 및 9.3%였고, 함수율은 19.3%로 관찰되었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 불소, 인 및 암모니아성 질소가 고농도로 존재하는 반도체 폐수를 효과적으로 처리하기 위해 FBR로 불소 처리 시 pH와  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol)가 미치는 영향을 살펴봄으로써 효율적인 FBR 운영을 위한 최적의 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol)도출을 목표로 연구하였다. 연구 수행한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) FBR로 불소를 처리 할 경우 불소 제거 효율은 pH가 증가하고,  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비가 증가할수록 불소제거가 잘 일어나는 경향을 보였다. 최적 pH 및  $[Ca^{2+}]/[F^-]$  (mol/mol)는 5 및 1.0으로 이때 불소 제거 효율은 약 79.8%로 관찰되었다.
- 2) FBR을 사용할 경우 인 제거 효율은 pH가 증가할수록 증가하는 경향이 관찰되었으며,  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비의 영향은 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 불소 제거 효율이 최적인 조건에서 약 9.3%의 낮은 효율로 관찰되어 높은 순도의  $CaF_2$ 을 회수할 수 있었다.
- 3) FBR을 이용한 불소 처리 시 발생하는 슬러지 함수율은 pH와  $[Ca^{2+}]/[F^-]$ (mol/mol) 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 불소 제거효율과 밀접한 반비례 관계를 보이고 있음을 알 수 있었다. 불소 처리가 최적인 조건에서 약 19.3%의 낮은 함수율이 관찰 되었다.

**KSEE**

## 사 사

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

## 참고문헌

1. 八木康之 渡部雅智 편집부 譯, “정석법을 이용한 불소함유배수의 고도처리기술.” 한국수처리학회지, **14**(1), 3~6(2006).
2. 환경부, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률(2008).

3. 우귀남, “ $CaF_2$  결정화 공법을 이용한 반도체 폐수의 불소처리.” 충북대학교 석사논문(2009).
4. 안명기, 우귀남, 김진형, 류홍덕, 이상일, “Struvite 결정화를 이용한 반도체 폐수 처리 시 불소제거를 위한 최적 조건.” 한국물환경학회지, **25**(6), 916~921(2009).
5. Aldaco, R., Garea, A., and Irabien, A., “Fluoride Recovery in a Fluidized bed: Crystallization of Calcium Fluoride on Silica Sand,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(2), 796~802(2006).
6. Parthasarathy, N., Buffle, J., and Haerdi, W., “Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters,” *Water Res.*, **20**(4), 443-448 (1986).
7. Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., and Cecchi, F., “Struvite crystallization: A feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants,” *Water Res.*, **34**(11), 3033~3041(2000).
8. Zhou, P., Huang, J. C., Li, A. W. F., and Wei, S., “Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor,” *Water Res.*, **33**(8), 1918~1924(1999).
9. Aldaco, R., Irabien, A., and Luis, P. “Fluidized bed reactor for fluoride removal,” *Chem. Engrg. J.*, **107**, 113~117(2005).
10. Aldaco, R., Garea, A., and Irabien, A., “Particle growth kinetics of calcium fluoride in a fluidized bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2958~2966(2007).
11. 한국과학기술정보연구원, “수처리 신기술 동향.” 15~23 (2005).
12. Raichur, A. M., and Jyoti Basu, M., “Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides,” *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 121~127(2001).
13. 김영임, 김동수, “칼슘 침전법에 의한 불소 처리에 관한 연구.” 한국물환경학회지, **23**(3), 371~376(2007).
14. Tang, Y., Guan, X., Wang, J., Gao, N., McPhail, M. R., and Chusuei, C. C., “Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide : effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions,” *J. Hazard. Mater.*, **171**, 774~779 (2009).
15. 이명진, 박세진, 김창균, 윤태일, “Calcium chloride와 alum을 이용한 불소제거,” 대한환경공학회지, **24**(12), 2151~2161(2002).
16. Pitzer, K. S., “Alleged solubility product variability at constant pressure and temperature,” *J. Phys. Chem. A.*, **80**(24),

- 
- 2707(1976).
17. 김영임, “갈슘 침전법에 의한 불소 및 인산 폐수 처리에 관한 연구,” 이화여자대학교 석사논문(2003).
18. Macaskill, J. B., and Bates, R. G., “Solubility product constant of calcium fluoride,” *J. Phys. Chem. A.*, **81**(5), 496~498(1976).
19. 안명기, 김승하, 백주현, 김진형, 류홍덕, 이상일, “반도체 폐수의 불화갈슘 결정화,” *한국폐기물학회지*, **26**(5), 456~466(2009).