

알루미늄을 이용한 불화붕산염의 분해 반응 및 불소 처리에 관한 연구 A Study on the Tetrafluoroborate Decomposition Reaction and Removal of Fluoride Using Aluminum

주현종*[†] · 김문기

Hyun-Jong Joo*[†] · Moon-Ki Kim

경기대학교 환경에너지공학과 · *경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University

*Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University

(2013년 3월 5일 접수, 2013년 3월 29일 채택)

Abstract : The fluorine-containing waste water tends to show a higher removal efficiency through the coagulative precipitation process with calcium. However the tetrafluoroborate produced from the etching process is difficult to removal due to its low reactivity with calcium. The objective of this study is improving the efficiency of fluoride ion removal in tetrafluoroborate through decomposing. Research on tetrafluoroborate decomposition depending on reaction pH, temperature, and aluminum dosage were conducted, using a laboratory-scale reactor. The result shows that the reaction of tetrafluoroborate with aluminum is faster with lower pH, higher water temperature, and higher Al/T-F (Aluminum/Total Fluoride) mole ratio. It is found that there was no big change in concentration after over 120 minutes of reaction. This study is to be able to improve the efficiency of tetrafluoroborate and fluoride wastewater treatment by using aluminum.

Key Words : Tetrafluoroborate Ion, Hydrofluoric Acid, Aluminum

요약 : 불산(HF)을 함유한 폐수는 주로 불소이온(F⁻)과 불화붕산염(BF₄⁻)을 포함하고 있으며, 불산 폐수처리는 보편적으로 칼슘을 이용한 응집 침전 공정을 사용하고 있다. 불소이온은 칼슘이온에 의해 높은 제거효율을 나타내지만 불화붕산염(BF₄⁻)의 경우 반응성이 낮아 총 불소 제거에 많은 어려움이 있다. 본 연구의 목적은 알루미늄을 이용하여 불화붕산염을 분해하여 총 불소 제거 효율을 향상 시키는데 있다. 불소처리공정 모사 반응기를 이용하여 pH, 알루미늄 주입량, 수온에 따른 불화붕산염의 분해 실험을 실시하였다. 실험결과 알루미늄을 이용한 불화붕산염 분해는 낮은 pH와 높은 수온 그리고 Al/T-F (Aluminum/Total Fluoride) mole ratio가 증가할수록 분해속도도 증가하였으며 반응시간 120분 후에는 큰 농도변화가 없는 것으로 나타났다. 연구결과 알루미늄을 이용한 처리를 통하여 불화붕산염을 포함한 폐수의 처리효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 불화붕산염, 불산, 알루미늄

1. 서론

디스플레이, 반도체 산업 등에 사용되는 불산은 독성과 부식성이 강한 무기산으로 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 특히 표면처리, 세정 및 식각공정에 이용되는 불산의 사용량이 증가하고 있는 추세이다.¹⁾ 식각 공정에 사용되는 불산은 공정에 따라 사용 농도가 다르고 함께 사용하는 약품의 종류가 다양하기 때문에 발생하는 폐수 또한 공정에 따라 상이한 성상을 지니고 있다. 일반적으로 유리 식각 공정에서 발생하는 폐수의 불소이온 농도는 500~2,000 mg/L 정도로 농도변화가 크고 비교적 고농도로 존재한다. 불소는 그 값이 5 mg/L을 초과하게 되면 치명적인 독성을 야기시키는 원소로 산업폐수 중의 불소농도는 매우 신중하게 관리되고 처리되어야 하는 관리항목으로 규정하고 있다.²⁾

불소를 제거하기 위하여 가장 보편적으로 사용되는 방법은 소석회, 염화칼슘 등을 이용하여 난용성인 CaF₂ 침전을 형성시키는 응집 침전공정을 적용하고 있으나, 식각 공정에서 불

소화합물과 F⁻의 반응으로 인해 생성된 불화붕산염(BF₄⁻)은 칼슘이온과 반응하지 않아 처리 효율이 낮아 총 불소 제거에 많은 어려움이 있다.^{3,4)} 폐수에 불화붕산염이 포함된 경우 소석회를 이용한 화학처리 후에도 불화붕산염이 잔류하여, 불소 배출허용 기준을 초과하는 원인으로 작용한다. 우리나라를 포함한 선진국에서는 생태계로 배출되는 불소농도를 엄격하게 규제하고 있으며, 우리나라의 불소 배출허용 기준은 일본, 미국 등과같이 하천으로 방류되는 경우 청정지역이 3 mg/L이고, 그 외 지역은 15 mg/L 이하로 규제하고 있다.⁵⁾

본 연구의 목적은 불소 배출농도 증가의 원인물질인 불화붕산염을 알루미늄과 반응시켜 제거 가능한 불소이온 형태로 분해시키는 최적 반응조건을 도출하는데 있다.

알루미늄을 이용한 불화붕산염 분해에 관한 연구는 미비한 상태로 본 연구결과를 이용하여 불화붕산염을 함유한 폐수처리의 기초자료로 활용될 수 있으며, 불화붕산염을 함유한 폐수를 발생시키는 산업의 방류수질 개선을 도모할 수 있을 것으로 판단된다.

[†] Corresponding author E-mail: hjjoo@kyonggi.ac.kr Tel: 031-257-7689 Fax: 031-257-7689

2. 연구방법

LCD 패널용 유리를 생산하는 A식각업체의 불소처리공정을 모사한 반응기를 이용하여 pH, 온도, 염화알루미늄 투입량을 변수로 시간에 따른 불소이온 농도 변화를 측정하여 불화붕산염 분해반응의 최적 반응조건을 도출하고, 알루미늄 이온을 이용하여 불화붕산염을 불소이온으로 분해 후 칼슘과 응집 침전시켜 총 불소 처리효율을 평가하였다.

2.1. 불화붕산염의 생성 및 제거기작

식 (1)은 불소이온과 칼슘이온의 반응식을 나타낸 것으로, 불소이온은 칼슘이온과 반응하여 난용성의 불화칼슘을 형성하여 침전물 형태로 제거된다.⁶⁾ 그리고 식 (2)에서는 식각 과정에서 유리에 포함된 붕소성분과 불산이 반응하여 불화붕산염이 형성되는 반응식을 나타내었으며, 식 (3)은 불화붕산염이 알루미늄 이온과 반응하여 불화알루미늄을 형성하는 반응식을 나타냈다. 식 (4)는 불화알루미늄이 알루미늄과 불소이온으로 분해되는 과정을 나타내었다.⁷⁾



2.2. 실험 장치 및 방법

2.2.1. 회분식 반응기 시험장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험실규모 반응기를 아래 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 아크릴로 제작 되었고 전체용량은 2 L, 교반 속도조절이 가능한 교반기를 설치하였다. 수온에 따른 불화붕산염 분해 속도 측정을 위하여 항온 수조를 설치해 온도 조절이 가능하도록 하였다.

불화붕산염과 분해 속도를 측정하기 위하여 pH, 수온, 반응시간, 알루미늄 투입량 변화에 따른 분해실험을 회분식

Table 1. The experimental condition of batch reactor tests

Condition of pH (Al/T-F mole ratio 10, 20°C)						
Mode 1	run 1	run 2	run 3	run 4	run 5	run 6
	2	3	4	7	9	11
Condition of Al/T-F mole ratio (pH 2, 20°C)						
Mode 2	run 1	run 2	run 3	run 4	run 5	run 6
	2	3	5	7	8.5	10
Condition of temperature (pH 2, Al/T-F mole ratio 8.5)						
Mode 3	run 1	run 2	run 3	run 4	run 5	
	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	

으로 진행하였으며, 위의 Table 1에 모드별 실험조건을 나타내었다.

Mode 1은 pH에 따른 불화붕산염의 분해 속도를 측정하기 위하여, pH를 조절한 표준용액에 염화알루미늄 투입 후 30분 간격으로 불소농도를 측정하였다. Mode 2는 알루미늄이온 투입량 변화에 따른 분해 능력을 측정하기 위하여 Al/T-F 몰 비에 따라 염화알루미늄 투입 후 불소 농도를 측정하였다. Mode 3은 반응온도별 분해 능력을 측정하기 위하여 항온수조를 이용하여 반응 온도 조절 후, 염화알루미늄을 투입하고 불소 농도 변화를 측정하였다.

회분식 실험에 사용된 원수는 불산 폐수를 처리하는 A폐수처리장의 유입수 불화붕산염 농도를 분석하여 NaBF₄를 이용하여 T-F 200 mg/L로 조제하여 사용하였고 연속식 실험은 NaF와 NaBF₄를 각각 250 mg/L로 조제하여 사용하였다. 실험에 사용된 알루미늄원은 AlCl₃을, 칼슘은 Ca(OH)₂를 사용하여 투입하였다. T-F 분석은 공정시험법에 따라 전처리후 자외선 흡광도 장치(HACH DR-4000)를 이용하여 측정하였다.

2.2.2. 연속식 실험 장치 및 방법

Fig. 2는 연속식 반응 과정을 나타낸 것으로 Mode 1, 2, 3의 실험결과를 바탕으로 연속식 반응기를 이용하여 불화붕산염 분해실험이 진행하였으며, Table 2에 실험 조건을 나타내었다. 1차 화학 처리는 원수내 불소이온 제거를 위하여 소석회를 투입하였고 2차 화학처리는 염화알루미늄을 이용

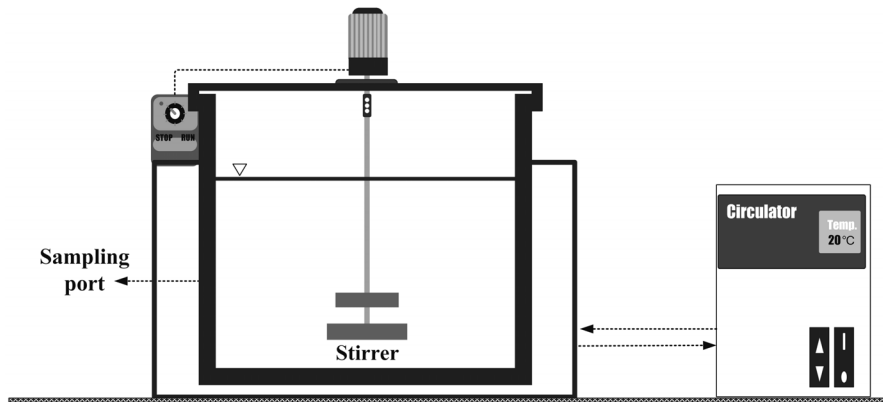


Fig. 1. Schematic of batch reactor.

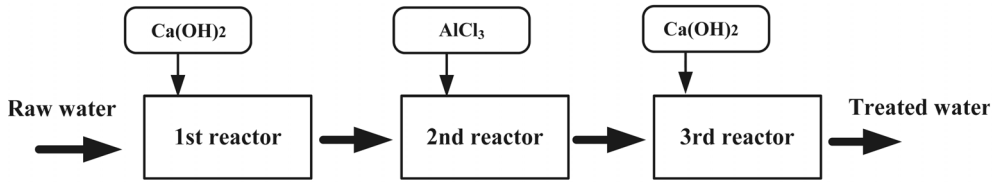


Fig. 2. Continuous flow reactor configuration and chemical dosing location.

Table 2. The experimental condition of continuous flow reactor system

Item \ Process	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor
Injection chemical	Ca(OH) ₂	AlCl ₃	Ca(OH) ₂
Injection mole ratio	0,6	8,5	0,5
pH	9	2	9
Reaction time	30 min	120 min	30 min
Temperature (°C)	20	20	20

하여 불화붕산염을 불소이온으로 분해하였으며 3차 화학 처리에서 다시 소석회를 주입하여 분해된 불소 이온을 제거 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험 결과

3.1.1. pH에 따른 불화붕산염 분해 평가

반응 pH에 따른 불소 농도변화를 Table 3에 나타내었으며 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 pH는 불화붕산염 분해에 매우 중요한 영향인자로 pH가 낮을수록 반응은 빠르게 진행되었다. 특히 pH 2~3의 산성 조건에서 빠른 분해반응이 일어났고, 중성 조건에서는 반응속도가 느려지고 반응이 잘 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있었다. 반응 pH와 처리수 불소 농도와의 상관관계 분석결과 pH 증가 시 처리수 불소농도도 1차 함수 형태로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Freire⁸⁾의 pH와 수온에 따른 불화붕산염과 6 불화인산염의 분해 실험에서 산성(pH 3), 고온조건에서 반응속도가 증가한다는 보고와 유사한 결과를 나타내었다. 불화붕산염은 알칼리성 조건에서 매우 안정적인 물질이므로 산성조건에서 분해반응을 유도하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

Table 3. Concentration of T-F with the reaction pH and time (unit: mg/L)

Time (min)	pH					
	2	3	4	7	9	11
0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
30	27,4	39,0	55,0	116,0	178,0	178,0
60	13,1	25,0	46,0	104,0	172,0	170,0
90	14,2	23,0	44,0	100,0	168,0	166,0
120	12,1	18,0	42,4	98,0	168,0	166,0

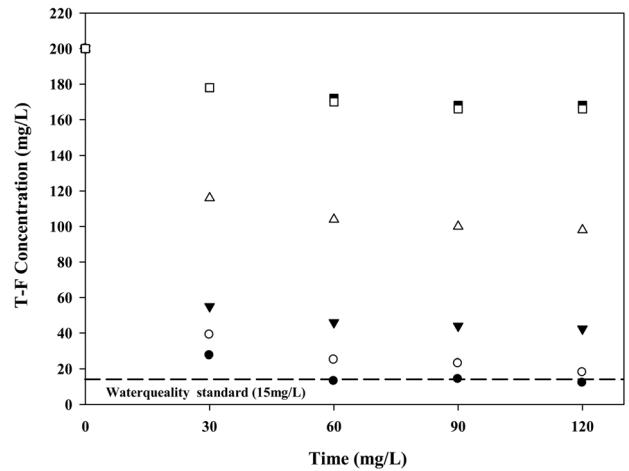


Fig. 3. Concentration of T-F with the reaction pH and time (■: pH 11, □: pH 9, ▽: pH 7, ▲: pH 4, ○: pH 3, ●: pH 2).

3.1.2. 알루미늄 주입량에 따른 불화붕산염 이온 분해 효율 평가

Table 4는 알루미늄 주입량과 시간에 따른 불소농도를 나타낸 것으로 pH 변화에 따른 불화붕산염 분해실험 결과를 바탕으로 pH 2에서 실험을 진행하였으며 알루미늄 주입량이 증가할수록 불화붕산염의 분해효율은 증가하는 것으로 나타났다. Al/T-F 몰 비 5에서 불화붕산염 제거효율은 90% 이상으로 나타났으며 배출허용기준(15 mg/L) 이내의 안정적인 처리를 위해서 mole ratio 8.5 이상의 알루미늄을 주입하여야 하는 것으로 나타났다. Fig. 4는 처리수 불소농도와 Al/T-F 몰 비와의 상관관계를 나타낸 것으로 Al/T-F 몰 비가 증가할수록 처리수 불소농도는 지수함수 형태로 감소하는 것으로 나타났다. Feng⁹⁾의 전기화학적 처리를 이용한 산업 폐수내 불소제거 연구결과에 따르면 Al³⁺와 F⁻가 같이 존재하는 경우 AlF₂를 형성한다고 보고하였다. 본 연구에서도 BF₄⁻가 분해되어 알루미늄과 반응하여 AlF₃ 화합물(AlF²⁺, AlF²⁺,

Table 4. Concentration of fluoride with the Al/T-F mole ratio and time (unit: mg/L)

Time (min)	Al/T-F mole ratio					
	2	3	5	7	8,5	10
0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
30	156,2	132,9	103,7	87,8	73,1	59,0
60	136,1	94,2	70,6	53,5	31,8	25,3
90	76,5	63,2	39,6	24,9	15,3	12,8
120	68,5	36,0	18,2	15,3	11,0	10,1

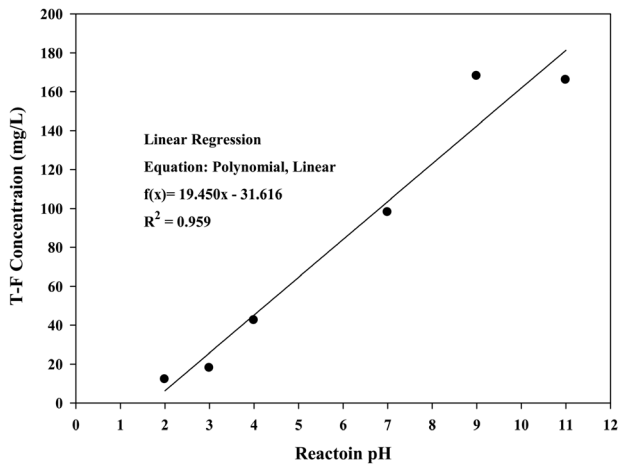


Fig. 4. The relationship between T-F concentration and reaction pH.

(AlF_4^-)을 형성한 것으로 판단된다.

3.1.3. 온도에 따른 불화붕산염 이온 분해 효율 평가

Table 5는 수온변화에 따른 분해 실험결과를 나타낸 것으로 선형 실험결과를 바탕으로 pH 2, Al/T-F mole ratio 8.5에서 실험을 진행하였다. Fig. 5의 처리수 불소농도와 반응온도와의 관계는 반응온도 증가에 따라 일차함수의 형태로 감소하였다. 또한 반응온도 증가에 따라 분해속도는 증가하

Table 5. Concentration of T-F with reaction temperature and time (unit: mg/L)

Temperature (°C) \ Time (min)	Temperature (°C)				
	10	20	30	40	50
0	200	200	200	200	200
30	67.2	61.4	52.8	48.2	36.7
60	33.6	26.4	19.7	18.5	16.6
90	24.7	21.3	11.9	9.9	8.4
120	17.5	15.3	9.2	8.5	5.4

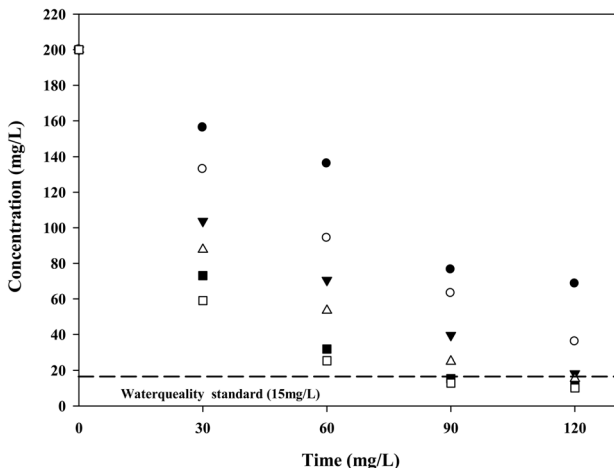


Fig. 5. Concentration of fluoride with the Al/T-F mole ratio and time (\square : 10, \blacksquare : 8.5, ∇ : 7, \blacktriangle : 5, \circ : 3, \bullet : 2).

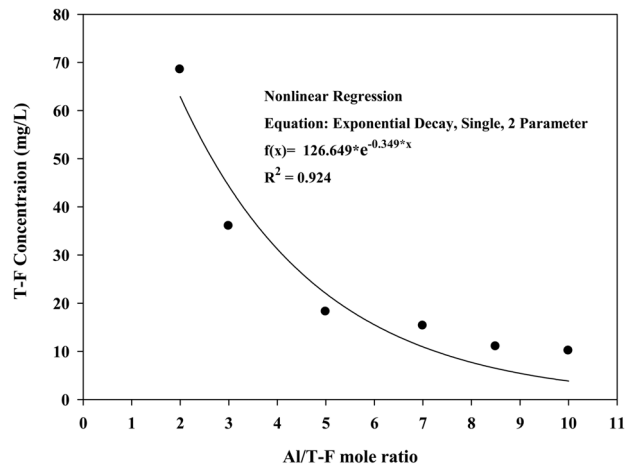


Fig. 6. Relationship between T-F concentration and Al/T-F mole ratio.

는 경향을 보였으며 수온 40°C 이상에서는 분해속도에 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 불화붕산염을 붕산과 불소이온으로 분해시킨 Junya¹⁰⁾의 실험 결과와 비슷한 결과를 나타내었다. 또한 수온 10°C 의 경우 초기 분해속도는 느리게 측정되었으나 반응시간이 경과함에 따라 서서히 분해되는 것으로 관찰되었다. 이는 고온에서 뿐만 아니라 상온에서도 불화붕산염의 분해가 관찰되었다는 Freire⁸⁾의 보고와도 일치한다.

3.2. 연속식 실험에 의한 불화붕산염 분해 효율 평가

회분식 실험 결과를 바탕으로 연속식 반응기를 운전하였으며, 연속식 반응기의 1차 반응기 처리결과 T-F와 불소이온의 제거효율은 각각 54.4%와 92.7%의 제거효율을 나타내었으며 불화붕산염 처리효율은 12.1%로 분석되었다. T-F 제거효율은 불화붕산염 제거효율에 영향을 받는 것으로 나타났다. 알루미늄을 이용한 2차 분해반응과, 소석회를 이용한 3차 처리 결과 228 mg/L의 T-F가 8.5 mg/L로 감소하였고 219.8 mg/L의 불화붕산염이 3.2 mg/L로 감소하였다. 이는 알루미늄에 의해 불화붕산염이 불소이온으로 분해되고 칼슘이온과 반응하여 불화칼슘으로 제거되었기 때문인 것으로 판단되며 아래 Table 6에 소석회와 알루미늄을 이용한 불소 제거 실험 결과를 나타내었다.

소석회를 이용한 화학처리는 고농도의 불소이온을 효과적으로 처리할 수 있어 많이 사용되고 있다. 그러나 불화붕산염을 포함하는 경우 응집침전 법으로 처리된 폐수의 불소농

Table 6. Results of the continuous treatment

Item	Process	(unit: mg/L, %)				
		Raw water	1st. reactor (Ca(OH) ₂)	Removal efficiency	3rd reactor (Ca(OH) ₂)	Removal efficiency
T - F		500	228.0	54.4	8.5	98.3
BF ₄ ⁻		250	219.8	12.1	3.2	98.7
F ⁻		250	18.2	92.7	5.3	97.8

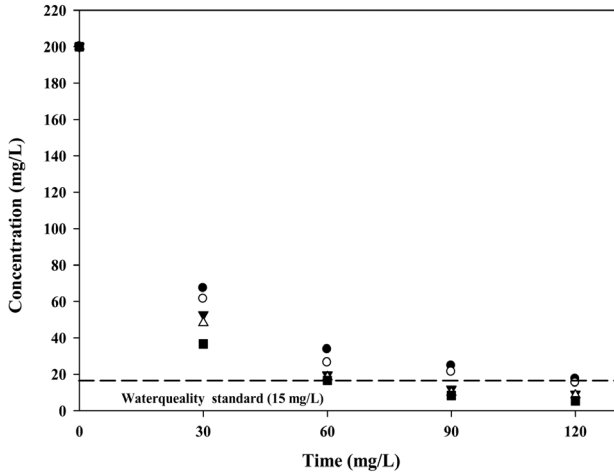


Fig. 7. Concentration of T-F with reaction temperature and time (■: 50°C, ▽: 40°C, ▲: 30°C, ○: 20°C, ●: 10°C).

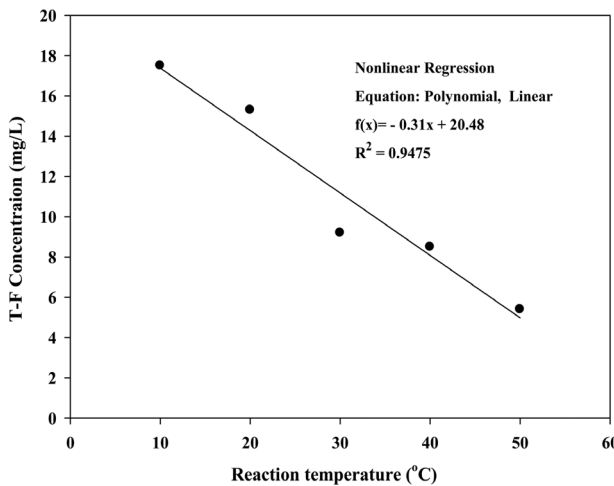


Fig. 8. Relationship between T-F concentration and reaction temperature.

Table 7. In situ effluent fluoride concentration at a company fluoride treatment plant (unit: mg/L)

Concentration	Item	Before aluminum injection			After aluminum injection		
		Min.	Max.	Ave.	Min.	Max.	Ave.
T-F		64.0	316.0	116.0	5.3	17.0	9.2
BF ₄ ⁻		53.5	295.0	105.0	2.8	6.5	4.4
F ⁻		10.5	21.0	18.0	2.5	10.5	5.3

도는 이론적으로 계산된 잔류 불소농도보다 높게 나타난다.¹¹⁾ 본 연구에서는 알루미늄과 소석회를 이용한 화학처리를 통해 안정적인 방류수 수질기준을 준수할 수 있었으며, 3차 화학처리의 경우 1차 화학처리에서 잔류한 칼슘이온이 존재하여 과량의 칼슘이온이 존재하게 되고 공통이온효과에 의해 1차 화학처리보다 불소이온 제거 효율이 더 향상되는 것을 확인할 수 있다.

회분식 실험결과를 바탕으로 연속식 반응기를 운전한 결과 불소와 불화붕산염의 처리가 가능하였으며, A식각업체 폐수처리시설에 알루미늄을 이용한 폐수처리 공정을 도입한 결과 방류수 수질기준을 만족할 수 있었다. 위의 Table 7에 불화붕산염 처리공정 적용 전후의 방류수 불소농도를 나타내었으며 Fig. 9는 A폐수처리장의 처리 공정을 나타내었다.

4. 결론

본 연구의 목적은 LCD 패널용 유리 식각공정 중 발생하는 불산과 불화붕산염 함유 폐수의 처리방법을 연구하여 불소제거 효율을 향상시키는데 있다. 회분식 실험을 통하여 최적 반응조건 도출 및 연속식 반응기 운전과 실증플랜트 운전결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

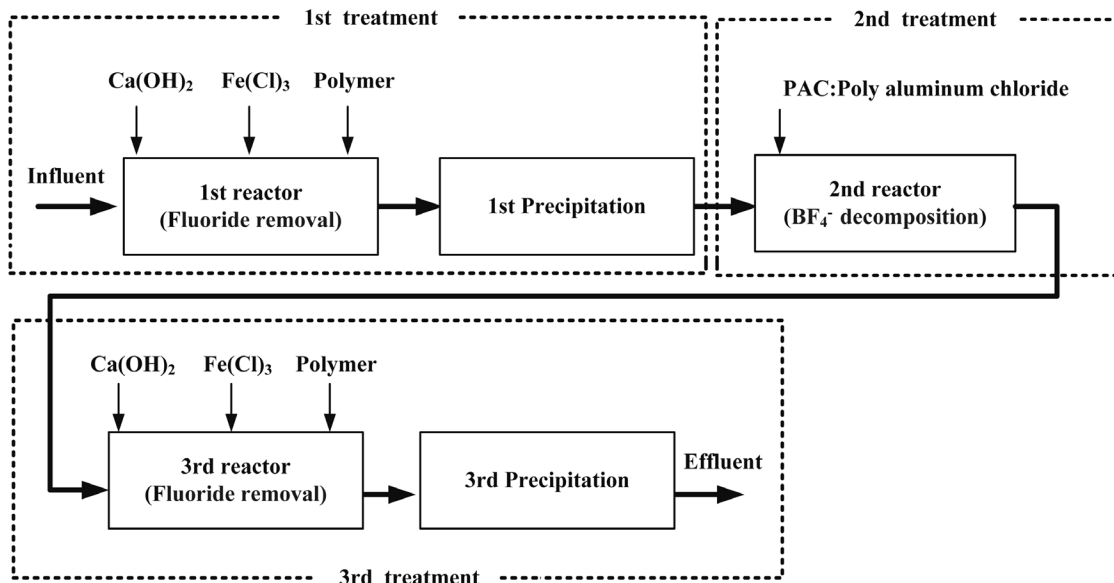


Fig. 9. A facility fluoride containing wastewater treatment process.

1) 불화붕산염 분해반응은 산성에서 높은 분해효율을 나타냈으나, 중성에서는 분해효율이 급격히 감소하였고 알칼리성에서 분해반응은 거의 나타나지 않아 pH에 절대적인 영향을 받는 것으로 나타났다. 그리고 반응온도가 증가할수록 분해속도 또한 증가하였으며, 알루미늄이 존재하는 산성조건에서는 상온에서도 분해반응이 관찰되었다. 불화붕산염 농도를 연속 측정된 결과 온도 및 pH의 영향을 고려하여 안정적인 처리 효율을 기대하기 위해서는 최소 120분 이상의 반응 시간을 필요로 할 것으로 판단된다.

2) 알루미늄주입량이 증가할수록 불화붕산염 분해효율은 증가하는 것으로 나타내었으며, 알루미늄 주입량은 Al/T-F mole ratio 8.5 이상으로 주입되어야 안정적으로 처리되는 것으로 나타났다. 불화붕산염 농도변화와 알루미늄 주입량과의 상관관계의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3) 불소이온과 불화붕산염을 동시에 함유한 폐수의 안정적인 처리를 위해 칼슘 침전법을 이용하여 불소이온 제거 후 칼슘이온과 반응하지 않는 불화붕산염은 알루미늄과 반응시켜 불소이온으로 분해하고 다시 칼슘을 이용하여 잔류불소를 제거할 경우 불화붕산염의 처리가 가능하여 불소 제거 효율이 향상되며 방류수수질기준을 만족하고 수질환경 개선에도 기여할 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 2011학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

KSEE

참고문헌

- Choi, W. H., "High-Efficient Treatment of Fluoride from Hydrofluoric Acid Wastewater Using a Fixed Bed Packed with Granular Calcite," The Graduated School, Hanyang University Master's Thesis(2007).
- Chung, P. G., Kim, M. J., Lee, J. B., Kwon, J. Y. and Park, J. H., "Treatment of high concentration fluoride wastewater by chemical precipitation," Proceedings of the 2006 Spring Co-Conference of the Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, pp. 139~140(2006).
- Gwon, Y. S., Kim, Y. I. and Kim, D. S., "Influential Factors on the Precipitating Treatment of Fluoride Wastewater and the Effect of Complexing Agent on the Process," Proceedings of Korea Society of Environmental Engineers pp. 1015~1022 (2003)
- Kim, M. K., Yu, M. D., Yoo, J. H. and Joo, H. J., "A Study On Fluorine Removal and Decomposition Reaction of Tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) for LCD manufacture Process," Proceedings of the 2012 Spring Co-Conference of the Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, pp. 552~553(2012).
- Choi, J. S., Joo, H. J. and Jin, O. S., "Effects on Microbial Activity and Substrate Removal in Industrial Wastewater with Fluoride Content," *J. Kor. Soc. Water Environ.*, **28**(5), 717~722(2012).
- Lee, M. J., Park, S. J., Kim, C. G. and Woon, T. I., "Defluoridation of Wastewater using by Calcium Chloride and Alum," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **24**(12), 2151~2161(2002).
- Junya, K., Siqingaowa, B., Toshiaki, Y., Tadaaki, M., "Formation and decomposition of tetrafluoroborate ions in the presence of aluminum," *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **12**, 136~46(2010).
- Mara, G. F., Catarina, M. S. S., Neves, I. M., Marrucho, Joao, A. P. C. and Ana, M. F., "Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. A.*, **114**, 3744~749 (2010).
- Feng, S., Xueming, C., Ping, G. and Guohua, C., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 987~993(2003).
- Junya, K., Toshiaki, Y. and Tadaaki, M., "Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) followed by ion chromatography," *Anal. Chim. Acta*, **570**, 65~72(2006).
- Larry, D., Benefield, J. F., Judkins, J. R. and Barron, L. W., "Process Chemistry for water and wastewater treatment," Prentice-Hall(1982).