

## 환경규범(PPMs) 대응 수자원 활용공정 개발

Process Development for Water Resource Conservation and  
Utilization to Overcome Process and Production Methods (PPMs) Convention

## 무기물 침전/분리 수자원 활용 공정기술 개발

Process Developmen by Precipitation and Separation of  
Inorganics for Water Resource Conservation and Utilization

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

# 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “환경규범(PPMs) 대응 수자원 활용공정 개발”과제 (세부과제 “무기물 침전/분리 수자원 활용 공정기술 개발”)의 2단계 최종 보고서로 제출합니다.

2001. 8.

주관 연구 기관 : 한국과학기술연구원  
주관연구책임자 : 조 영 상  
연 구 원 : 김 주 희  
          오 재 춘  
          김 재 익  
          윤 진 성  
          원 정 혁  
          정 소 연  
          이 희 진  
          강 창 덕  
          강 연 석  
위탁연구기관명 : 서울대학교 응용화학부  
위탁연구책임자 : 김 화 용  
위탁연구기관명 : 고려대학교 화학공학과  
위탁연구책임자 : 이 관 영

# 여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

무기물 침전/분리 수자원 활용 공정기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

### 1. 연구의 필요성

- 물고기 폐죽음, 식수원 등의 수질악화에 대응하는 오염 수자원 정화기술 개발에 대한 시민적 요구
- PPMs 무역 규제 및 ISO 14000 무역 규제에 대응한 오염 수자원 정화 및 활용기술 개발에 대한 시대적 요청
- 2006년 이후 물 부족국으로의 전략에 대비한 수자원 재활용 기술 개발에 대한 국민적 요망

### 2. 최종목표

- PPMs 규제 및 ISO 14000 규제 대응기술 확보를 통한 국가 경쟁력 강화 (수출경쟁력 유지 또는 확대)
- 무기물 또는 유기물 오염폐수를 청정화 처리하여 폐기 오염물의 50%이상의 배출을 감소시키고 청정화된 수자원을 재활용(연간 100억원 이상의 청정수 자원 확보효과 창출)
- 폐중금속 및 염을 재활용하여 인하여 수입 원료의 절약 효과 창출

### 3. 연차별 연구목표 및 연구내용

구분		연구목표	연구내용
1단계	1차년도 (98)	선행연구기술 확대 개발 및 신규 요소기술 연구	광물질의 적용 대상 확대와 신고 도막 기술 연대 개발, 현장 적용 예비 대상 선정
2단계	2차년도 (99)	적용대상에 대한 수자원 재활용 신규 요소기술의 개발 및 현장 적용기술 개발	신규요소 기술과 선행연구 확대 기술과의 통합 공정 개발 및 현 장 적용 예비 실험
	3차년도 (00)	폐수 내의 무기물 분리 및 재이 용을 위한 침전/분리 공정 개발	현장 적용 예비 실험의 확대 및 시스템화 예비 실험

### Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

#### 1차년도(1단계)

- 중금속 불용화 원형기술의 개발
  - 공침에 의한 독성 중금속의 불용화
- 도금 실패수 처리 공정 개발
  - 크롬 폐액의 환원 침전화 및 제거
- 멜라민 공장 폐수의 처리를 위한 신공정 개발
  - 멜라민 제조 공정 : 탈기, 응집, 침전/여과 및 슬러지 탈수 공정을 개발
- 제지폐수의 미세입자 제거공정 개발
  - 폴판지 제조 공장 폐수의 생물학적 처리 후 잔여 콜로이드의 제거를 위한  
응집 및 여과 시스템 개발
- 반도체 폐수 중의 미세입자 콜로이드의 제거

- 콜로이드의 제거 위한 응집 조건 최적화와 여과 시스템 구축

## 2차년도 (2단계 1차년도)

- **CMP 폐수 처리 기술**
  - 응집 조건의 최적화 연구
  - 응집 시스템의 최적화 연구
  - 상용화 기초 Pilot 연구
- **중금속 폐수 처리 기술**
  - 착염법과 침강법에 의한 다양한 중금속의 처리 조건의 최적화 연구
- **Nitrate 폐수 처리 기술**
  - 전기영동 및 전기분해를 이용한 Nitrate 처리 기술 연구
  - 환원촉매 사용한 Nitrate 처리 기술 연구

## 3차년도 (2단계 2차년도)

- **CMP 폐수 정화처리 기술**
  - CMP 폐수 정화처리 기술의 최적화 연구
  - Pilot 설치를 통한 반도체 공정 처리 현장화
- **중금속 폐수 정화처리 기술**
  - 착염 및 침강 혼합법에 의한 다양한 중금속의 처리 조건의 최적화 연구
  - 중금속 폐수 처리 현장 적용을 위한 기초 연구
- **Nitrate 폐수 정화처리 기술**
  - 착염법과 전기장 처리에 의한 Nitrate 폐수 처리 연구

## IV. 연구개발결과

### 1차년도(1단계)

- 중금속 불용화 원형기술의 개발

- 1,000 ppm의 구리를 함유한 인공수 : 공침과 여과를 통해 구리이온의 농도를 0.04 ppm까지 낮춤.
- FeCl<sub>3</sub>의 투입 조건 최적화 Test
- **도금 실패수 처리 공정 개발**
  - 원수 중의 크롬의 농도는 1360 ppm
  - 6가 크롬의 환원과 산화를 통해 0.06 ppm까지 낮출 수 있었음.
  - 슬러지 처리 방법 및 재활용 방안모색
- **멜라민 공장 폐수의 처리를 위한 신공정 개발**
  - 원수 : 총질소 : 3,100 ppm, SS : 2,000 ppm, 암모니아성 질소 : 350 ppm
  - 처리수 : 총질소 : 352 ppm (제거율 : 88.6%), SS : not detectable (제거율 : 100%), 암모니아성 질소 : 4 ppm (제거율 : 98.9%)
- **제지폐수의 미세입자 제거공정 개발**
  - 폐수 성상 pH : 7.5~7.6, SS(mg/l):76 ~151, 탁도(NTU) : 6.5~12.0
  - 처리공정 : 응집제 및 응집보조제를 이용한 응집과 필터 여과
  - 탁도 제거 : 1.5 NTU까지 처리수 수질 개선
- **반도체 폐수 중의 미세입자 콜로이드의 제거**
  - CMP 공정 폐수의 성상 : 탁도 150~ 300 NTU, SS : 150~400 ppm
  - 처리수의 SS : 5 ppm 수준 유지
  - 공정 : 응집→완속교반→침전 및 여과
  - 약품비용 : 기존 유지비의 10% 수준으로 감축

## 2차년도 (2단계 1차년도)

- **CMP 폐수 처리 기술**
  - 응집 조건의 최적화
  - Particle size가 0.2um이하에서 1000um정도로 성장함.
  - SS(부유물질)의 농도 측정 결과 원수의 SS농도 3000ppm에서 처리 후 10ppm이하로 현저히 감소함.
  - 연속적으로 Feed가 유입되고, 유입과 동시에 응집물은 침전하여 청정수와 슬러지의 분리가 나타남.
  - 침전된 슬러지는 floc 의 크기가 약 1~2mm 정도로 매우 큰 floc이 생성됨.

- 역세척에 의해 막의 표면에 쌓이는 슬러지를 효과적으로 제거
- 중금속 폐수 처리 기술
  - 이론식(크롬의 예)
 
$$3\text{Fe}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 12\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow \quad (2)$$
  - 철화합물과 고분자를 첨가하여 중금속을 응집 처리가능.
- Nitrate 폐수 처리 기술
  - (+)electrode: 티타늄/(-)electrode: 백금 도금 티타늄 사용시 1000ppm의 Nitrate가 100ppm과 2500ppm으로 희석/농축됨. · 연속 공정으로 하여 Nitrate 희석 후 방출수 가능.
  - Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cu 의 bimetal 촉매를 사용하여 50%의 Nitrate가 분해 제거.

### 3차년도 (2단계 2차년도)

- CMP 폐수 정화처리 기술
  - 10% 황산 수용액 0.5 ml를 첨가하는 경우 실리카 입자의 입경을 1.7배 증가시켰으며 가장 우수한 응집 효과.
  - 응집제 투입 순서를 황산, 음이온 고분자 응집제, Ca(OH)<sub>2</sub> 하는 경우 : 응집체의 크기와 최종 슬러지 부피 가장 우수.
  - 최적의 응집제 투입량 : 인공 폐수 1ℓ 처리시 10% 황산 수용액 0.5 ml, 0.1% 음이온 고분자 응집제 수용액 3 ml, Ca(OH)<sub>2</sub> 0.25 g
  - 응집체의 크기 : 평균 직경 10~15mm · 슬러지 부피 : 150 ml 이내
  - 처리수의 SS 농도 : 10 ppm 미만
  - CMP 폐수 1톤/시간 처리 용량의 Pilot를 제작, 하이닉스 반도체(구:현대 전자산업(주)) 청주 공장에 설치하여 Pilot 운전 기술 확립
- 중금속 폐수 정화처리 기술
  - 최적 응집제 철화합물 : FeCl<sub>3</sub>이 무정형 Fe(OH)<sub>3</sub>로 됨
  - 최적의 응집보조제 음이온계 고분자 : SA 407, Polyacrylamide
  - 착염 및 침강법을 통해 다양한 중금속(Cu, Cd, Pb 등)을 응집 처리가능.
- Nitrate 폐수 정화처리 기술



- 착염형성 반응시 반응조에 전기장을 걸어주는 경우가 반응속도, 반응율, 착염결정 크기 면에서 모두 우수.
- 최적의 전극간 전류밀도  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$
- UAC50과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 투입비율은 2.19 : 1(무계비)
- 적정 반응조 체류시간은 75분 내외

## V. 연구개발결과의 활용계획

- PPMs 무역규제대상 분야 오염산업폐수 배출 전산업분야에 수자원 청정 기술 관련 기술의 현장화 및 상업화
- 청정기술 은행을 통한 국내 관련 산업계에 정보 및 자료 제공
- 핵심기술 및 시스템화 설계기술, 현장적용 기술의 해외 수출
- 대 국민 홍보, 국제 환경 연계 무역규제 대응 등에 대한 향후 국가 정책 결정 및 연구방향 설정에의 기반 자료 제공
  
- 활용분야
  - 피혁폐수의 중금속 재이용 분야
  - 비철 및 도금폐수의 자원 재이용 및 용수 재사용
  - 전자 및 반도체 폐수의 처리 및 유용 자원 재이용
  - 식품 폐수의 염수 분리 및 재이용
  - 폐광산 침출수의 처리 및 유용 중금속 재이용
  - 지하수 정화 및 공업/농업 용수 이용
  - 일반 폐수 및 오폐수의 고도 처리 및 용수 재이용 분야

## Summary

The aim of this research is to develop treatment processes to remove inorganic pollutant in industrial wastewater for the reuse of water and raw materials. In this research several wastewater treatment technologies were developed for wastewater especially contaminated by fine particles, heavy metals and nitrate ions.

The CMP (Chemical Mechanical Polishing) technique is now generally used in semiconductor industry for the purpose of planarizing the surface of the silicon dioxide deposition or the metal deposition on a silicon wafer. The wastewater generated from this CMP process usually contains thousands ppm of well dispersed colloidal amorphous silica particles with the volume average diameter of about 80 nm. Recently as the evenness of the wafer surface becomes more important to make even a higher integrated circuit density on a silicon wafer, the use of the CMP technique is rapidly increasing. As a result it also becomes an important research topic to develop an efficient technique to remove the colloidal silica particles in the CMP wastewater.

In this study the use of silica activators such as sulfuric acid, nitric acid and chloric acid, in addition to the conventional coagulants and flocculants, was found to give much better results in flocculating and sedimenting the colloidal silica particles. Experimental results show that both the diameter of the silica particles and the negative charge build-up on the surface of the silica particles are increased when the silicon activator is added into the colloidal silica solution. It was also found that the final silica floc formed by using a silica activator, an anion polymer flocculant and  $\text{Ca(OH)}_2$  has a higher density and a larger size than the floc made by using only the polymer flocculant and  $\text{Ca(OH)}_2$ . Among silica activators sulfuric acid was found to yield the best flocculation results from the stand point of the floc size and density. It was even possible to form a dense silica floc having a diameter of 15 mm if proper quantities of a silica activator, an anionic polymer flocculant and  $\text{Ca(OH)}_2$  are added into the colloidal

silica solution.

In the second part of this study the treatment technologies to remove soluble heavy metal ions are considered. Generally soluble heavy metal (Cu, Cr, Cd, Pb, etc.) ions present in wastewater could be deleterious to health, and as a result, their discharge into surface water has been regulated. Many processes for the removal of heavy metals from wastewater have been investigated. Coagulation and precipitation are the processes that have been reported to be the most effective in the removal of heavy metals. In this study, a fundamental process by the co-precipitation and filtration of heavy metals dissolved in wastewater was developed. Cu ions were removed by coagulation with iron. And Cr(VI) ions in metal plating wastewater were turned into Cr(III) by reduction with iron(II).

In the third part of this study, nitrate contaminated surface water and ground water were considered. It usually was very difficult to remove nitrate using conventional water treatment technologies such as lime softening and filtration. More sophisticated technologies -- chemical denitrification, ion exchange, reverse osmosis, electrodialysis, catalytic denitrification, and biological denitrification -- should be used to remove nitrates from drinking water. However, it was found that nitrate can form an insoluble complex salt by the reaction with alumina cement and basic reagent in early 1990.

A new process using above discovery has been developed for the removal of nitrate and other negative ions from polluted water. The commercial Alumina cement and calcium hydroxide are used to form insoluble calcium-nitro-aluminate precipitates with rapid stirring. However a major drawback of using this method is that excessive quantities of alumina cement and calcium hydroxide were used. Thus in order to reduce the amount of alumina cement and calcium hydroxide an electric field was introduced. Experimental results were found to be very effective in the reductions of alumina cement and calcium hydroxide required.

In this study to remove nitrate ion by forming insoluble complex salt, the reaction among alumina cement, calcium hydroxide and nitrate ion was tested under an electrical field. The form of calcium-nitro-aluminate complex salt obtained under an electrical field was found to be identical to that obtained

without an electric field. And the size of the complex salt crystal obtained under an electric field was found to be bigger than the size of that obtained without an electric field. In case of removing the nitrate ion from the aqueous solution having nitrate ion concentration of 1000ppm, the maximum removal rate by the complex salt formation was found to be about 85% despite of an electrical field. It was also observed that the quantities of alumina cement and calcium hydroxide required to remove 85% of nitrate ion under an electric field was approximately a half of those required to remove the same amount of nitrate ion without an electric field. Thus for the method of removing nitrate ion by the complex salt formation it is expected to drastically improve the economics of the process by providing an electric field in the complex salt forming reactor.

#### **<Precipitation and Filtration of Inorganics for Water Resource Conservation and Utilization>**

In order to reuse wastewater treated with the precipitation method for process water, a basic experiment with the commercial RO membrane was performed and the design data of wastewater recycling process using RO process were presented here. As heavy metal ion adsorbents, chemically active mesoporous silicas and bi-functional mesoporous adsorbents were synthesized using HMS and SBA types of mesoporous silicas. Synthesized adsorbents had a high loading capacity and a high selectivity for mercury ions among other metal ions in aqueous solution. The adsorbents can be used for selective removal of metal ions.

#### **<The Development of Photocatalytic and Plasma Reaction System for the Wastewater Treatment>**

(1) Preparation of TiO<sub>2</sub> powder catalysts using sol-gel method

- Sol-gel methods combined with freeze drying or stearic acid addition techniques to get TiO<sub>2</sub> particles with high degree of anatase crystal growth and specific area, both of which are attributed to the photocatalytic activity.
- Higher degree of anatase crystal growth was achieved by using freeze drying technique as a drying procedure of sol-gel method than conventional oven drying method.
- The addition of stearic acid to the reactants resulted in the increase of specific area of TiO<sub>2</sub> but no significant effect on the anatase growth.
- The increase of pH of sol up to 6.9 resulted in the increase of pore volume of catalyst.

## (2) Preparation of film-type TiO<sub>2</sub> catalyst using RF plasma deposition method

- PECVD method was adopted to deposit film-type TiO<sub>2</sub> catalyst for its suitability to produce large-area films.
- There were enhancements in the degree of homogeneity in the film thickness, controllability of crystalline structure and deposition rate by using RF plasma enhanced chemical vapor deposition.
- Different background gases in deposition chamber brought the differences in the deposition rate and crystalline structure of films.

# C O N T E N T S

Chapter 1	Introduction .....	21
Chapter 2	State of art for the Separation of Inorganic material by Precipitation for Water Resource Conservation and Utilization .....	25
Chapter 3	Results and Discussion .....	31
	1. Treatment of Wastewater from CMP Process .....	31
	2. Treatment of Wastewater Polluted by Heavy Metals .....	64
	3. Removal of Nitrate Ion in Wastewater .....	75
	4. Various Process Development in the Area of Wastewater Treatment .....	91
	5. Precipitation and Filtration of Inorganics for Water Resource Conservation and Utilization .....	101
	6. The Development of Photocatalytic and Plasma Reaction System for the Wastewater Treatment .....	110
Chapter 4	Achievements and Contributions of the Research ...	127
Chapter 5	Application Plan using the Research Outcome .....	131
Chapter 6	Bibliography .....	135

여 백

# 목 차

제 1 장	서 론 .....	21
제 2 장	국내외 기술개발 현황 .....	25
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과 .....	31
1 절	CMP 폐수의 정화 처리 .....	31
2 절	중금속 폐수의 정화 처리 .....	64
3 절	Nitrate 폐수의 정화 처리 .....	75
4 절	다양한 공정 폐수의 처리 .....	91
5 절	무기물 침전 고도막 수자원 활용 공정기술(위탁) .....	101
6 절	폐수 처리를 위한 광촉매 및 플라즈마 반응 시스템 개발(위탁) .....	110
제 4 장	연구개발목표 달성도 .....	127
제 5 장	연구개발결과의 활용계획 .....	131
제 6 장	참고문헌 .....	135



## 그림 목 차

그림 1.	Particle size distributions with varying dosages of sulfuric acid .....	38
그림 2.	Particle size distributions for various silica activators .....	38
그림 3.	Effect of sequence changes in chemical treatments for the conventional method on a particle size distribution with using 0.25 g/l of Ca(OH) <sub>2</sub> and 3.0 mg/l of SA-407J .....	40
그림 4.	Postulated flocculation mechanism .....	41
그림 5.	Sludge volume with using various silica activators .....	43
그림 6.	Sludge volume with using various sulfate compounds .....	43
그림 7.	Particle size distributions at each stage of chemical treatments .....	45
그림 8.	CMP 폐수 처리 pilot plant 공정도 .....	49
그림 9.	The effects of pH and Fe <sup>3+</sup> dose on Cu removal .....	66
그림 10.	Residual Fe Conc. in treated water(Fe <sup>3+</sup> 100ppm addition) .....	67
그림 11.	The effects of time on Cu removal(pH 7.5) .....	69
그림 12.	Residual Cu and Fe concentration and pH profiles .....	69
그림 13.	Residual Cu conc. filtered with various mesh sizes of the membrane .....	70
그림 14.	Cr and Fe removal on the variation of pH .....	74
그림 15.	Sludge volume profile on the settling time .....	74
그림 16.	Schematic diagram of a continuous process .....	78
그림 17.	Residual nitrate concentration with varying quantities of Ca(OH) <sub>2</sub> with UAC50 of 1.75g/500ml .....	79
그림 18.	Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC with Ca(OH) <sub>2</sub> of 0.8g/500ml .....	80

그림 19. Residual nitrate concentration in the treated water using CaO and Ca(OH) <sub>2</sub> .....	81
그림 20. Residual nitration concentration with various reaction conditions .....	82
그림 21. XRD patterns of precipitate .....	83
그림 22. SEM images of precipitates .....	84
그림 23. Residual nitrate concentration with varying current densities ...	85
그림 24. Residual nitrate concentration using different distance between electrodes .....	85
그림 25. Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC50 and Ca(OH) <sub>2</sub> .....	87
그림 26. Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC50 and Ca(OH) <sub>2</sub> .....	88
그림 27. Residual nitrate concentration with varying flow rates .....	89
그림 28. Schematic diagram of experimental apparatus .....	92
그림 29. Ammonia removal by air stripping after CaO dosing .....	93
그림 30. T-N Removal rate by coagulation as function of pH .....	94
그림 31. T-N removal rate with Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> dosage .....	95
그림 32. Turbidity throughout membrane filter with time .....	98
그림 33. Turbidity variation with Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> dosage .....	99
그림 34. Turbidity variation with polymer dosage .....	100
그림 35. Test cell에서의 Cu 이온의 배제율 .....	104
그림 36. Pilot에서의 Cu 이온의 배제율 .....	104
그림 37. Pilot에서의 Fe 이온의 배제율 .....	105
그림 38. Adsorption test for singular heavy metal ion solution .....	106
그림 39. Disordered(top) and close-packed(bottom) surface coverage of metal ion adsorbed mesoporous silicas .....	107
그림 40. Adsorption test for singular and binary heavy metal ion solution .....	108

그림 41. The Instrument for the Synthesis of Film-type TiO <sub>2</sub> Catalyst Using RF Plasma Techniques .....	115
그림 42. The apparatus for preparing of TiO <sub>2</sub> powder using RF plasma .....	115
그림 43. XRD Patterns of TiO <sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Method with (a) Freeze Drying and (b) Conventional Oven Drying Methods .....	117
그림 44. XRD Patterns of TiO <sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Method with STA addition and Oven Drying .....	118
그림 45. BET surface area of the samples calcined at 400°C for 4 hrs	119
그림 46. Pore volume of the samples calcined at 400°C for 4 hrs .....	119
그림 47. The degradation of phenol by UV/TiO <sub>2</sub> .....	120
그림 48. XRD patterns of TiO <sub>2</sub> films deposited at the condition .....	121
그림 49. XRD patterns of TiO <sub>2</sub> films deposited under plasma with varying substrate heating temperature .....	121
그림 50. SEM images of TiO <sub>2</sub> films deposited at different substrate heating temperatures .....	122
그림 51. XRD patterns of TiO <sub>2</sub> films deposited at different He : Ar flow rates .....	123
그림 52. SEM image of deposited TiO <sub>2</sub> film's vertical plane .....	123
그림 53. XRD patterns of RF plasma treated TiO <sub>2</sub> powder at different conditions .....	124
그림 54. FT-IR of Plasma Treated TiO <sub>2</sub> powders at different conditions	125

## 표 목 차

표 1. Zeta potential values for various silica activators .....	39
표 2. Effect of sequence changes in chemical treatments for the conventional method on sludge volume and average sedimentation velocity .....	39
표 3. Sludge volumes with varying dosages of sulfuric acid .....	41
표 4. Sludge volumes with varying dosages of coagulants .....	44
표 5. Zeta potential changes at each step of chemical treatments .....	46
표 6. Effect of sequence changes in chemical treatments on sludge volume and average sedimentation velocity .....	47
표 7. Chemical composition of UAC50 .....	79
표 8. Residual nitrate concentration for waste water of varying initial nitrate concentration .....	87
표 9. The contents of wastewater from the melamine process .....	91
표 10. Residual concentration and removal efficiency after unit processes .....	96
표 11. The contents of wastewater after biological treatment process ....	97
표 12. The property of polymer .....	97

여 백

## 제 1 장 서 론

수자원 재이용 기술의 개념이 우리나라에 도입된 것은 극히 최근의 일로 일부 대기업에서 에너지저감 또는 원료의 재활용에 의한 경제성 제고를 목적으로 시도되고 있다. 하지만 보다 근본적인 핵심기술이나 광범위한 시스템화 적용기술의 개발은 미비한 상태이고 기술 단계로는 개념의 도입단계이다. 물로부터 폐기오염원을 분리하는 기술로는 전통적인 막분리기술, 생물학적 처리기술, 새로운 에너지를 이용한 고도처리기술 등이 도입 또는 개발되고 있으나 우리나라 실정에 맞는 고유한 독자기술의 개발은 요원한 상태이고 대부분이 종합폐수처리를 위한 비선택적 처리기술이다. 따라서 청정재활용에 가장 중요한 이차오염원의 발생을 차단하는 순수분리기술 및 선택적 분리기술의 개발이 매우 시급한 실정이다. 폐수처리 분야에서의 분리기술 적용은 단순히 폐수를 처리한다는 개념이 아니라 폐수 중에 함유된 유효물질을 회수하여 재활용한다는 점과 폐수 중의 물을 높은 수율로 회수 재이용하여 폐수오염원의 부하를 크게 줄여준다는 측면에서 많은 이점이 있다.

한편 선진국들의 환경정책으로 인해 무역이 제한을 받는 경우가 점점 늘고 있다. 이들이 주장하는 환경관련 무역규제란, 제품자체가 아닌 제품의 제조공정 및 방법이 환경에 유해하거나 영향을 주는 경우, 즉 공정 및 생산방법(PPMs)을 이유로 무역규제를 하는 것이다. 일례로 미국은 자국법에 근거하여 돌고래를 해치는 방식으로 잡은 참치수입을 금지하고 있으며, 환경오염을 유발하는 상품 및 제품의 생산, 사용, 교역을 금지 및 제한하고 있다. PPMs 규제가 무역규제조치로 연결될 경우 우리나라의 대외경쟁력은 상당한 영향을 받을 것으로 예상되므로 각 산업부문의 환경청정기술 개발과 확보가 시급하다.

따라서 최근 들어 기업들은 환경부하를 줄이는 동시에 이윤을 제고할 수 있는 방안을 강구하기 시작했고 환경문제를 단순히 비용으로 간주하는데서 벗어나 생산공정 혹은 제품에 의해 발생하는 환경적 피해를 줄이면서 경제성을 극대화하는 방안을 검토하고 있다. 청정생산기술의 개발은 환경문제의 개선효과 외에도 원료, 에너지절약, 용수 절감, 오염저감 등의 경제적 효과를 동시에 달성하는 것이 가능함을 인식시키는 노력이 중요하다.

1960년대부터 강력하게 실시해온 경제개발의 결과로 국내 산업구조의 급속한 변화, 경제개발의 고도화, 국민생활수준의 향상에 따른 물사용량의 급증과 연 40만명

에 이르는 자연적인 인구의 증가로 인하여 물수요량은 시간이 지남에 따라 기하급수적으로 증대되고 있으나 가용지표수의 이용량은 극히 제한적이다. 우리나라의 연평균 강수량은 1274 m/m로서 세계 평균 강우량의 1.2배에 해당하는 비교적 풍부한 지역으로서 연간 총강수량은 약 1267억 m<sup>3</sup>이다. 이중에서 27%는 대기로 증발되고 18%는 지하수 대수층으로 침투하여 지하수로 변하기 때문에 국내 순수지표수 부존량은 총강수량의 55%에 해당하는 697억m<sup>3</sup> 정도이나 이중 37%에 해당하는 467억 m<sup>3</sup>이 여름철 홍수기에 홍수유출의 형태로 바다로 직접 유출되므로 사실상 하천에서 평상시 유출되는 양은 230억m<sup>3</sup>(약 18%) 정도이다. 또한 수자원공사에서 발표한 “우리나라 수자원 전망”이라는 최근의 보고서에서 우리나라의 용수 예비율이 오는 2011년부터는 마이너스로 떨어질 전망이라고 보고하고 있어 물다소비 산업의 용수 재이용 기술은 매우 중요한 사회적 경제적 당면과제임을 시사해 주고 있다. 팔당호 등의 상수원 오염의 주범이 한강 상류 지역의 중소 환경오염 업체들의 무단 폐수 방류로 유발되고 있음은 주지의 사실이나 문제는 이들 공장의 산업적 비중이 국가적으로 크다는 데 있다. 산업폐수의 재이용이란 한번 이용한 물을 처리하고 다시 이용한다는 것으로 공급수 및 배출수의 발생을 감소시키고 유용한 자원을 재사용 또는 재활용할 수 있다는 면에서 매우 중요한 기술이다. 환경문제가 전반적인 사회적 관심사로 대두되면서 기존의 공정보다 처리효율이 높고 경제적이며 안정된 처리 기술이 요구됨에 따라 다양한 수처리 공정들이 개발 및 연구되고 있다.

수처리 공정 중 화학적 침전법은 물리적, 생물학적 처리법에 비하여 운전비가 많이 소요되고 이차 오염원의 발생 가능성이 높다는 단점을 가지고 있어 실제 활용범위가 크면서도 그다지 주목을 받지 못했다. 그러나 최근 들어 청정 재활용의 당위성이 높아지고 분리막의 수처리 이용기술이 발전하면서 화학적 침전법은 염 및 중금속의 재활용 기술에서 중요하게 이용되고 있다. 그 예가 피혁공정에서 마그네슘을 이용한 크롬의 회수 및 재이용 및 도금 공정에서 중금속 회수 등이다. 더구나 화학적 침전 공정은 기존의 공정을 크게 바꾸지 않아도 배출되는 잉여 반응물의 효과적 분리가 용이하고 선택성이 높다는 장점을 가지고 있어 폐기물 재이용에 가장 적합한 기술이라 할 수 있다.

본 연구는 무역 관련 국제 환경규범인 PPMs 규제 및 ISO 14000 규제 대응기술 확보를 통한 국가 경쟁력 강화 또는 수출경쟁력 유지 및 확대와 국내 무공해 청정기술산업의 본격적 시장창출, 그리고 수질오염의 근원적 처리 및 청정 수자원 확보를 목표로 무기물 오염폐수를 청정화 처리하여 폐기오염물 배출감소 및 청정화된 수자원의 재활용, 중금속 및 염의 재활용으로 수입원료 절약 효과를 창출하고자 하는데 그 목적을 가

지고 있다. 본 연구에서는 과제의 세부 목표인 CMP 폐수, 중금속 및 질산염 폐수 등의 수처리 정화 기술 연구를 통해 무기물 오염폐수를 청정화 처리하여 폐기오염물의 50%이상 배출감소 및 청정화된 수자원의 재활용을 목표로 하고 있다. 또한 중금속 및 염의 재활용으로 연간 50억원 이상의 수입원료 절약 효과 창출이 있을 것으로 기대된다.



여 백

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 1 절 CMP 폐수 정화 처리 기술

#### 1. 국내외 연구 개발 현황

CMP 폐수를 처리하는데 있어 주로 연구되며 쓰이고 있는 방법에는, 반도체 산업의 전체 공정 중에 발생하는 불산 폐수와 CMP 폐수를 분류하지 않고 혼합하여 일괄적으로 처리하는 방법과  $Mg(OH)_2$  또는  $Ca(OH)_2$ 와 여러 가지 고분자 응집제를 투여하여 처리하는 방법 등이 있다. 그러나 이러한 방법에 의해 폐수를 처리하게 되면 최종 응집체의 평균 입경이 0.1 mm 정도로 작게 형성되며 응집체의 밀도 또한 작아진다. 따라서 이를 침전시키기 위해서는 침전조에서 폐수를 10시간 이상 체류시켜야 하며, 여과 방법을 사용하는 경우에는 여과 공정에서 사용되는 U.F.(Ultra filter)의 표면에 응집체가 점차로 쌓여서 지속력이 감소하게되는 문제점이 발생하게 된다.

미국에서는 에피클로로 하이드린 및 디메틸 아민의 고분자 응집체로 응집 처리하여 응집체의 크기를 키운 후 공극 크기가 0.5~5  $\mu m$ 인 M.F.(Micro filter)를 통과시켜 분리한 후 역세척하여 필터의 표면에 생성되는 응집체 덩어리를 제거하는 연구가 진행되고 있다. 그 다음 단계에서 분리된 미립자 응집체를 필터 프레스로 처리하게 된다. 그런데 이 방법은 여과막의 수명이 짧고 역세척시 폐수 처리를 장시간 중단해야 하는 단점이 존재한다.

#### 2. 수행연구

본 연구에서는 제거하고자 하는 부유 실리카 물질을 응집 처리하는데 가장 적합한 응집제를 선별해내고 이러한 응집제들을 효과적으로 투입하는 순서 및 응집제들의 최적 투입량을 결정하였다. 그 결과, 크기가 크고 밀도도 큰 미립자 응집체를 형성시킴으로써 CMP 폐수 중의 부유 실리카 물질이 쉽게 분리되도록 하였다.

또한 본 방법을 바탕으로 한 현장 pilot 설치 및 조업을 통하여 경제성 및 조업 안정성을 크게 향상시키는 효과를 거두게 되었다.

## 2 절 중금속 폐수 정화 처리 기술

### 1. 국내외 연구 개발 현황

일반적인 침전기술로 칼슘과 마그네슘 분리의 경우는 생석회, 탄산나트륨, 소다회 등의 첨가를 통한 분리법이 있다. 실리콘의 경우는 마그네슘 2가 이온, 염화제이철, sodium aluminate 등이 첨가물로 이용되고 있다. 중금속의 화학적 침전은 일반적으로 알칼리성의 침전제를 사용하여 수용액 중의 중금속 이온을 불용화화합물로 변환시킨 뒤 탁분리를 수행한다. 이때 사용되는 침전제로는 수산화칼슘, 나트륨실리케이트, 탄산나트륨, 나트륨설파이드, 황화철 등이 있으며 이러한 침전제는 대개 산화제이철염, 염화철염, 고분자응집제 등의 응집보조제를 첨가하여 플록(floc)을 형성시켜 침전을 용이하게 한다. 이와같은 화학적 침전법은 물리적, 생물학적 처리법에 비하여 운전비가 많이 소요되고 이차 오염원의 발생 가능성이 높다는 단점을 가지고 있어 실제 활용범위가 크면서도 그다지 주목을 받지 못했다. 그러나 최근들어 청정 재활용의 당위성이 높아지고 분리막의 수처리 이용기술이 발전하면서 이와 같은 화학적 침전법은 염 및 중금속의 재활용 기술에서 중요하게 이용되고 있다. 그 예가 피혁공정에서 마그네슘을 이용한 크롬의 회수 및 재이용 및 도금 공정에서의 중금속 회수 등이다. 더구나 화학적 침전 공정은 기존의 공정을 크게 바꾸지 않아도 배출되는 잉여 반응물의 효과적 분리가 용이하고 선택성이 높다는 장점을 가지고 있어 폐기물 재이용에 가장 적합한 기술이라 할 수 있다.

순수한 탈염 기술로 활발히 연구되는 것 중 하나가 인회석(Hydroxy Apatite)을 이용한 결정화법이다. 기본 조작은 수중 인을 칼슘과 반응시켜 난용성인 Hydroxy Apatite  $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ 로 정석 제거하는 것으로 일본에서 개발되고 있다.

이러한 화학적 침전법은 우리나라에서도 오폐수 등에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 이상적인 침전 조건의 최적화, 독자적 공정 개발, 새로운 침전제 또는 응집제의 개발 관련 사항은 아직 연구 단계에 있다.

### 2. 수행 연구

KIST에서는 중금속의 침전에 많이 이용되는 칼슘이온의 첨가를 기존의 생석회 또는 소다회 첨가가 아닌 석회석의 충전탑을 이용한 새로운 공정을 개발하여 현장

화에 성공하였다. 본 공정은 석회의 과다한 투여에 의한 이차오염 문제를 최소화시키고 원하는 pH 값을 공기투과량으로 조절하여 목적 물질의 분리 선택도를 향상시키고 추가로 운전비용이 거의 들지 않는 새로운 개념의 침전반응조이다. 또한 석회석 충전탑의 세척을 따로 할 필요가 없어 거의 반영구적인 침전반응조라 할 수 있다. 이 공정은 중금속의 침전이나 불소 등 일부 음이온의 침전을 위한 칼슘이온의 공급 등에 폭넓게 이용될 수 있다. 이미 실험실적으로 장기적인 운전을 통하여 일부 중금속의 연속 침전제거에 우수한 성능이 입증되었으며 지하수내의 중금속 제거 시스템으로 하루 40톤 처리 용량의 파일럿 시설을 완공하여 실험 중에 있다.

또한 새로운 음이온 침전 공정으로 알루미나 시멘트의 수화 반응을 이용한 음이온 침전 공정을 개발하여 황산, 질산, 염소, 인산 이온 등의 오염수에 적용하여 높은 제거율을 얻었으며 이단 교반조와 침전여과조로 구성된 연속공정에 성공하여 현재 현장화를 위한 설계에 들어갔다. 반응 후 얻어지는 침전물은 비료로도 이용이 가능하며 중화과정을 통해 농축된 형태로 결정화하여 재사용이 가능하다.

### 3 절 Nitrate 폐수 정화 처리 기술

#### 1. 국내외 연구 개발 현황

질소 및 인이 포함된 화합물이 일반적으로 식물의 생장을 촉진시켜 강, 호소 또는 바다의 부영양화를 촉진시키는 주범으로 확인되면서 지하수, 지표수 와 폐수 중의 질산이온, 인산이온을 제거하기 위한 연구가 이미 1960년대부터 본격적으로 수행되어 오고 있다. 특히 유아의 청색증을 유발시키는 것으로도 알려진 질산이온의 제거 방법에 관한 연구는 최근까지도 수처리 분야에서 가장 큰 관심을 집중시키고 있다.

일반적으로 높은 질산농도의 폐수는 낮은 질산농도의 수원에 의한 희석으로 그 농도를 낮출 수 있다. 그러나 낮은 질산농도의 수원 이용이 어려울 경우 질산 제거 반응이 필요하게 된다. 질산제거에 그동안 이용되어온 기술에는 이온교환수지법, 생물학적 탈질법, 화학적 환원법 및 전기투석법 등이 있다. 이 중에서 현실적으로 대규모 정수처리에 이용할 수 있는 공정은 이온교환수지법과 생물학적 탈질 방법이라고 할 수 있다. 이들 중 이온교환수지법은 비용 면에서 가장 우수하나 농축된 부산물

의 처리에 어려움이 있어 해안지역이나 부영양화 가능성이 없는 지역에서만 적용 가능한 방법이다. 또한 염을 다량 첨가해야 하기 때문에 운전비용이 많이 들고 처리된 물 속의 염소이온 농도가 높아 부식성을 갖는다는 약점을 가지고 있다. 생물학적인 탈질 방법은 부산물의 걱정이 없고 가장 경제적이라고 알려져 있으나 이 또한 후처리나 탄소원에 의한 문제 유발 또는 예민한 제어의 문제 등 여러 가지 해결해야 할 점이 많다.

이온교환수지법은 주기적으로 수지의 재생이 필요한 물리화학적 처리 공정이다. 소모된 수지의 주기적 재생에는 염화나트륨이나 중탄산나트륨 등이 이용되며, 결과적으로 고농도의 질산, 염화나트륨, 중탄산나트륨으로 농축된 폐액은 재처리되거나 폐기되어야 한다. 그러나, 날로 증가하는 환경에 대한 관심과 규제로 인하여 폐액의 무절제한 폐기가 어려워짐에 따라 이러한 공정의 광범위한 적용이 어렵게 되고 있다. 또 다른 문제점은 지하수내에는 질산 이외에 많은 음이온이 함유되어 있어 선택적인 질산염의 제거가 힘들다는 것이다. 예를 들면 질산 이온과 함께 존재하는 황산 이온, 염소 이온 등이 동시에 존재할 경우 질산 이온만의 제거가 힘들어 제거 효율이 떨어진다. 특히 황산 및 질산 이온은 수지의 염소 이온과 교환되는데 이때 파이프의 부식을 초래할 수 있는 염소의 양이 처리수 중에 증가하게 되며, 때로는 염소의 양이 음용수로 이용 가능한 염소 함량의 기준치(200mg/L)를 초과할 수도 있다는 문제점이 있다. 더불어, 이온교환수지의 재생을 위해 이용되는 NaCl의 양이 증가되어 또 다른 환경문제를 야기 시킬 수도 있다.

생물학적 탈질방법은 폐수나 정화조 유출물 정화에 가장 널리 이용되고 있다. 유기 기질이 존재할 때 탈질 박테리아가 질산을 질소 기체로 환원시키는 원리를 이용하는 생물학적 탈질 방법에서 가장 널리 이용되는 기질로는, 가격이 저렴하고 효과적인 메탄올을 들 수 있다. 이 방법에서는 특히 박테리아의 성장에 필요한 시간과 반응조의 온도 등이 효율에 큰 영향을 미치며, 메탄올의 소모가 적절히 이루어지도록 주의 깊은 공급이 이루어져야 하는 등 제어상의 어려움이 있고, 미생물의 성장에 의한 막힘이 주기적으로 발생할 수도 있는 등의 단점이 있다.

이들 방법 외에도 수산화철을 이용한 질산의 화학적 환원 방법은 주로 미국에서 연구되어 왔다. 여러 가지 환원력을 가진 물질 중에 황산제일철 형태가 가장 경제성이 있는 것으로 알려져 있다. 철금속을 이용한 질산의 환원에는 1에서 5ppm의 구리 또는 은 촉매를 이용해야 하는데, pH 8.0에서 가장 많은 질소가스가 얻어지며 나머지는 암모니아로 환원된다. 이 반응은 완전한 질소 가스로의 환원이 어렵고 철금속의 이용량이 너무 크다는 단점을 가지고 있다.

## 2. 수행 연구

KIST에서는 최근 알루미늄 시멘트와 생석회를 이용하는 화학적 침전법을 제시한 바 있다. 이 방법에 의하면 알루미늄 시멘트와 생석회를 질산음이온과 착염화 반응시키는 과정에 있어 소량의 황산염을 주입함으로써 알루미늄 시멘트의 수화속도를 지연시켜 알루미늄 시멘트가 수화반응에 의해 낭비되는 양을 줄이고 착염형성에 사용되는 양을 늘임으로서 결과적으로 알루미늄 시멘트 및 생석회의 소모량을 절감하게 되어 황산염의 사용이 없는 경우와 비교하면 보다 경제적인 질산제거방법이 된다는 것이다. 그러나 이와 같은 개선에도 불구하고 상업적 이용이 가능한 정도의 경제성을 확보하기 위해서는 화학적 침전법에 사용되는 원료 즉 알루미늄 시멘트와 생석회 소요량의 추가적인 감축이 필요한 것으로 분석되었다. 그러기 위해 전기장 하에서 실험을 수행하였고 그 결과 동일한 양의 질산이온을 제거하기 위해 소요되는 알루미늄 시멘트와 생석회의 양은 전기장이 없는 경우에 비해 전기장을 걸어주는 경우 절반 가량으로 줄어드는 것으로 관찰되었다. 따라서 질산이온제거를 위해 화학적 침전법을 이용하는 경우 착염화 반응조에 전기장을 걸어줌으로서 질산 오염수 처리비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4 절 고도 분리막 기술의 수처리 응용

### 1. 국내의 연구 개발 현황

1960년대 Loeb과 Sourirajan에 의해 비대칭성 셀룰로오스막이 개발되어 수처리를 비롯한 새로운 적용분야가 개척되고 있고 고도의 분리성능을 갖는 막의 개발도 계속되고 있다. 특히 수처리 분야에서 정밀여과 및 한외여과는 기존의 수처리 공정인 응집/침전/여과를 대체할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있고 나아가 N 나노막의 적용도 활발하게 진행되고 있다. 최근 한외여과막(UF)을 역삼투압막(RO)의 전처리에 사용해 RO막의 철과 여러 종류의 오염을 방지하는 방식은 RO막의 오염문제를 해결하는데 훌륭한 시스템으로 취급되어져 왔으나 운전비용이 많이 들어 그다지 이용되지 않았다. 그러나 UF 전처리와 초저압 RO막을 조합하여 전체비용을 줄이는 연구가 상당히 진전되고 있어 주목을 끌고 있다. 또한 정밀막의 사용도 저렴한 가

격과 재질 및 공극 크기 조절의 다양성 등의 장점을 고루 갖추고 있어 다양한 수처리 공정에 확대 이용될 것으로 예상된다.

한편 막분리 적용기술 중에 수처리 분야에 대한 국내 현황은 1987년에 극동정유가 일일 단톤 규모의 담수화 공장을 설립한 이래 한외여과를 이용한 오수처리 응용, 폐수의 재이용을 위한 한외여과 및 역삼투 공정의 도입이 시도되고 있으나 독자적인 기술을 이용한 대규모의 산업화는 아직 미미하고 대부분 선진국의 기술도입에 의존하고 있는 실정이다.

## 2. 수행 연구

KIST에서는 최근 중금속의 순수 분리를 목적으로 응집과정이 필요없는 침전여과조를 개발하여 일부 현장화를 추진 중에 있다. 이 기술은 기존의 응집제를 이용한 화학적 응집 침전을 생략하고 미세입자의 부유상태에서 기계적 강도가 큰 금속막을 사용하여 막표면에서 강제 응집시키고 이를 침전조 내에서 역세척을 통하여 침전시켜 순수한 분리물을 얻을 수 있는 장치이며 순수한 침전이 선행되는 공정에 이의 분리를 위한 별도의 응집과정 없이 침전물을 회수하여 재이용할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 기술을 특정 중금속이나 염이 다량 함유된 폐수에 접목시켜 선택적으로 목적 물질을 분리하여 목적물질의 화학적 변화 없이 재사용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1 절 CMP 폐수의 정화 처리

#### 1. 응집에 의한 CMP 폐수의 정화 처리 기술

##### 가. 서론

반도체 소자의 집적도의 증가와 더불어 다층 배선 공정이 실용화되고 있다. 하나의 기판상에 형성된 다층 배선의 신뢰성을 향상시키기 위해서는 각각의 배선층 사이에 형성시킨 절연층과 배선층 모두가 평탄하여야 한다. 절연층의 평탄화 또는 배선망을 형성하기 위하여 적층시킨 배선층의 평탄화를 위한 기술로는 패드(pad)에 의한 기계적 연마와 연마제에 의한 화학적 연마가 동시에 수행되는 화학적 기계적 연마(CMP: chemical mechanical polishing) 방법이 주로 이용된다.

화학적 기계적 연마 방법에 사용되는 연마제로는 부피 평균 입경 80 nm인 SiO<sub>2</sub> 미립자를 수산화 칼륨 (KOH) 수용액에 현탁시킨 수산화칼륨계 연마제가 사용되어 왔으나, 최근에는 암모니아 수용액에 SiO<sub>2</sub> 미립자를 현탁시킨 암모니아계 연마제가 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 연마제를 사용하여 화학적 기계적 연마 방법으로 절연층을 연마한 후에는 수천 ppm 농도의 SiO<sub>2</sub> 미립자가 현탁되어있는 폐수가 발생되게 된다. 폐수에 포함된 SiO<sub>2</sub> 미립자는 부피 평균 입경이 80 nm 정도로 미세하므로 일반적인 마이크로필터 여과막을 사용하는 여과방법 또는 침전조에 침전시키는 침전방법으로 미립자를 제거하는 것이 불가능하다. 따라서 먼저 SiO<sub>2</sub> 미립자를 응집 처리하여 크기가 커진 미립자 응집체를 만든 후에 그 응집체를 여과 또는 침전시켜 분리 및 제거하는 방법이 사용되고 있다.

응집 처리의 전통적인 방법으로는 전체 공정 중에 발생하는 불산 폐수와 CMP 폐수를 분류하지 않고 혼합하여 일괄적으로 처리하는 방법과 Mg(OH)<sub>2</sub> 또는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 여러 가지 고분자 응집제를 투여하여 처리하는 방법 등이 사용되어왔다.[1] 이러한 전통적인 방법에 의해 폐수를 처리하면 응집체의 평균 입경이 0.1 mm 정도로 작게 형성되며 또한 응집체의 밀도가 작아서 이를 침전시키기 위해서는 침전조에서 폐수를 10시간 이상 체류시켜야 하고, 여과 방법을 사용하는 경우에



는 여과 공정에서 사용되는 U.F.(Ultra filtration) 필터의 지속력이 감소하게되는 문제점이 발생하게 된다.

따라서 본 연구에서는 폐수 처리 후 형성되는 응집체의 크기 및 밀도를 증대시켜 침전 및 여과 특성을 향상시키는 것을 목적으로 하여 새로운 응집 방법에 대한 연구를 수행하였고 그 새로운 방법에 의하여 형성되는 응집체의 응집 원리와 메커니즘에 대하여 규명하고자 하였다.

## 나. 실리카 콜로이드 수용액의 특성

### (1) 입자의 potential과 pH의 관계

실리카 입자의 등전점(isoelectric point) 즉 입자의 표면 전하가 zero의 값을 갖는 점은 pH 2에서 존재한다. SiOH 그룹이 Si-O-Si(siloxane) 결합으로 되는 축합 반응의 진행률과 가수분해 역반응의 진행률 둘 다 pH 2에서 최소의 값을 나타내는데 이는 실리카 입자의 활동도가 최소화 되기 때문이다.



따라서 pH 2에서는 실리카 입자들이 약간 또는 전혀 전하를 띠지 않으며, 충돌하더라도 입자간의 Si-O-Si 결합의 형성과 gel의 형성은 매우 느리게된다. 그런데 pH가 7 이상이 되면 음이온의 전하가 입자의 표면에 형성되어 입자간의 반발력이 발생하고 이 값은 pH가 증가함에 따라 비례하여 증가한다. 따라서 입자끼리 서로 충돌하여 응집할 가능성이 감소하며 결과적으로 안정된 콜로이드 상태를 유지하게 된다.

### (2) 전기적인 이중 층 구조 이론 (Double layer Theory)

양의 전하를 띠는 이온들이 음의 전하를 띠는 실리카 입자의 주위에 존재하는 경우, 대부분의 양이온들은 실리카 입자의 주위에서 분산된 구름의 형태를 형성하게 된다. 이때 입자 표면의 음의 전하와 그 바로 외곽에 흡착하여 형성되는 양이온층을 Stern layer라 하고, 이 Stern layer의 외곽에 양이온 밀도가 음이온 밀도보다 우세한 양이온 우세층을 Gouy layer라 하며, 이러한 구조를 이른바 전기적인 이중층의 구조(Double layer)라고 한다. 입자가 이동하게 되면 Stern layer의 이온들은 입자에 떨어져서 같이 움직이게 된다. 이 지점과 분산되어있는 구름 층 중에서 무한대의 지점에서의 포텐셜과의 차이를 제타 포텐셜이라 하는데 이는 전기 영동 효과

(electrophoretic effect)에 의해서 측정할 수 있다.

### (3) 실리카의 활성화

실리카 함유 용액에 약간의 황산 또는 염산을 첨가하여 혼합하면 실리카 입자를 둘러싼 Stern layer, Gouy layer와  $\text{SO}_4^{2-}$  또는  $\text{Cl}^-$  사이의 인력에 의해 실리카 입자 간에는 미약한 결합의 형태가 발생하고, 그 결과 실리카의 specific volume이 증가 되는데, 이로 인하여 입자의 전하 밀도는 감소하여 입자간의 충돌이 보다 용이해지는 상태가 된다. 또한 이렇게 활성화된 실리카는 결국에는 콜로이드 입자의 응집을 촉진하여 응집체의 크기를 더욱 증가시키고, 응집체를 형성하는 시간을 단축하게 하는 역할을 한다. 대표적인 활성화제로는 황산, 염산, 황산 알루미늄 등이 사용되며 이중 황산이 가장 일반적으로 사용되고 있다.

### (4) 반대 전하 이온의 효과

표면 전하와 반대 성격의 전하를 띠는 전해질을 첨가하는 경우 입자의 표면 전하가 입자들 사이에 작용하는 반데르발스 인력 이하로 감소하여, 반발력 때문에 서로 떨어져 있던 입자들이 모이게 된다. 따라서 음의 전하를 띠는 실리카 입자의 표면에 흡착된 양이온은 실리카의 응집에서 다리 역할을 하게된다. 용액 내에서 양이온은 물분자 중의 산소 원자들에 의해 둘러싸이게 되는데, 이 양이온이 실리카 입자의 표면에 흡착된다면 1개 또는 그 이상의 물분자 중의 산소 원자가 입자 표면의 실라놀(silanol) 그룹 중의 산소 원자와 치환될 수 있고 따라서 양이온에 의해 실리카 입자들은 직접적으로 연결된다. 이러한 메커니즘이 수반된다면 실리카의 단위 표면적 당 흡착량 또는 이온 교환된 양이온의 양은 감소하며, 실리카 입자의 크기는 증가하게 된다.

## 다. 실험 방법

### (1) 실리카의 활성화.

본 연구에서 사용한 인공 반도체 폐수는 암모니아로의 환산 농도가 25 ppm인 암모니아수에 14 무게%의 amorphous silica가 포함된 Rodel Inc.사의 ILD 1300 CMP

연마액을 20배로 희석하여 SS농도가 대략 7000 ppm이 되도록 제조하였다. 따라서 이하 본 실험에서의 반도체 폐수는 이러한 CMP 연마 slurry의 희석수를 의미한다. 이 인공 폐수의 pH는 약 9.8~10.1 이고, 형상은 백색의 불투명한 현탁액의 상태이다. 이렇게 제조된 인공 CMP 폐수 1 l를 비커에 넣은 후 250~300 rpm으로 급속 교반하면서 실리카 활성화제로써 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 투입하였다. 이때 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 10% 수용액으로 희석한 것을 0, 0.5, 1.0, 1.5 ml로 첨가량을 다양하게 변화시켜가며 투입하였고, 10분간 250~300 rpm으로 급속 교반하였다. 그 다음 각각의 경우에 있어서의 실리카 입자 크기의 변화를 조사하였다. 사용한 98.08% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 시약은 Junsei Chemical사의 제품이며, 실리카 입자 크기의 변화는 Beckman Coulter사의 Particle Size Analyzer (LS-230)를 사용하여 분석하였다. 또한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 이외의 다른 실리카 활성화제들의 효과 비교를 위하여 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등을 사용하여 앞서와 동일한 방법으로 실험을 반복하였다. 여기에서 사용된 시약도 모두 Junsei Chemical사의 제품이며 HCl은 36.46%, HNO<sub>3</sub>는 63.01%, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 98% 인 것을 사용하였고, 투입되는 각 활성화제의 양은 0.5ml의 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 중의 H<sup>+</sup> 이온량과 동일한 양의 H<sup>+</sup>이온이 포함되도록 적정량을 투입하였다. 각각의 실험이 모두 완료된 후에는 적량의 시료를 채취하여 particle size를 분석하였다.

## (2) 전통적 방법에 의한 콜로이드 실리카 응집의 최적화.

콜로이드 실리카를 제거하기 위하여 사용되는 전통적 응집 방법에는 Ca(OH)<sub>2</sub> 또는 Mg(OH)<sub>2</sub>와 음이온 고분자 응집제 또는 양이온 고분자 응집제를 사용하는 방법 등이 있으며, 경우에 따라서 추가적으로 FeCl<sub>3</sub> 등의 기타 응집제를 첨가하는 방법도 있다. 본 연구에서는 예비 실험을 통하여 CMP 폐수 중의 부유 실리카를 제거하는데에는 Ca(OH)<sub>2</sub> 와 음이온 고분자 응집제를 사용하는 경우가 가장 좋은 결과를 얻을 수 있음을 알았다. 이때, 인공 CMP 폐수의 응집에 가장 적절한 응집제의 투입량은 처리 폐수 1 l당 Ca(OH)<sub>2</sub> 가 0.25 g/l 이고, 음이온 고분자 응집제 (송원산업, SA 407J)가 3 ppm/l 폐수 인 것으로 실험되었다. 따라서 본 연구에서는 각 응집제의 투입 순서에 따른 응집 효율 변화 실험을 수행하였으며 실험 결과에 대한 해석을 제시하고자 하였다.

희석수를 1000 ml 씩 두 개의 1 l 비커에 나누어 담은 후 첫 번째 비커의 희석수는 일반적으로 활용되고 있는 응집제의 투입 순서에 따라서 Ca(OH)<sub>2</sub> 를 0.25 g 투입하고 5분간 250~300 rpm으로 급속 교반한 다음 1.0g/l 로 희석한 음이온 고분

자 응집제 3 ml를 투입하고 역시 5분간 급속 교반한 후 50 rpm에서 30분간 교반하였다. 두 번째 비커의 회석수에는 첫 번째 비커에 투입한 것과 동일한 양의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  와 음이온 고분자 응집제를 순서만 바꾸어서 투입하여 처리하였다.

이상의 처리가 모두 끝나면, sludge와 상등액 간의 분리가 일어나게 되고, 약 3시간동안 정치시켜서 교반으로 인하여 분산된 floc이 충분히 가라앉을 수 있도록 한 후 각 비커의 sludge volume을 측정하였다. 또한 각각의 상등액을 채취하여 탁도를 측정하고 그 중의 SS 농도 ( $\text{mg}/\ell$ )를 분석하였다. 탁도의 분석에는 HACH사의 Turbidimeter를 사용하였고, SS의 농도는 Whatman GF/C glass filter를 이용하여 상등액을 걸러낸 후 거르기 전과 후의 filter의 무게 변화로부터 계산하였다. 또한 각 과정에서 약간씩 시료를 채취하여 제타 포텐셜과 particle size를 측정하였으며, 제타 포텐셜의 측정 기기로는 Malvern Instruments사의 Zeta Potential Measuring Instrument를 사용하였다.

### (3) 실리카 활성화제를 추가한 새로운 응집 방법

#### (가) 실리카 활성화제로 황산을 사용한 경우

여러 실리카 활성화제들 가운데 가장 보편적으로 사용되는 황산을 선택하여 첨가량을 변화시키는 실험을 진행하였다. 회석수를 1  $\ell$  비커에 나누어 담은 후  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% solution을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml 첨가하여 5분간 250~300 rpm으로 교반하였다. 그리고 음이온계 고분자인 SA-407J 용액 ( $1.0\text{g}/\ell$ )를 3 ml 가하고 5분간 250~300 rpm으로 교반하였다. 마지막으로 0.25 g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 투입한 후 처음 5분간은 250~300 rpm으로, 그 이후 30분간은 50 rpm으로 교반하였다. 정지시킨 후 3시간이 경과하면 sludge volume을 측정하였으며 상등액의 탁도 및 SS를 분석하였다.

#### (나) 실리카 활성화제의 종류에 따른 응집 효율 비교

실리카의 활성화제로 황산 대신에  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  등을 사용하였다. 투입되는 각 활성화제의 양은 0.5 ml의 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 중의  $\text{H}^+$  이온량과 동일한 양의  $\text{H}^+$ 이온이 포함되도록 적정량을 투입하고 5분간 250~300 rpm으로 급속 교반을 하였다. 그 다음에는 음이온계 고분자인 SA-407J 용액 ( $1.0\text{g}/\ell$ ) 3 ml를 가하여 5분간 250~300 rpm으로 교반하고, 마지막으로 0.25 g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 투입한 후 처음 5분간은 250~300 rpm으로, 그 이후 30분간은 50 rpm으로 교반하였다. 교반을 정지하고 난 다음 3시간이 경과한 후 sludge volume을 측정하였으며 상등액의 탁도 및 SS를

분석하였다.

#### (다) Sulfate 화합물의 종류에 따른 응집 효율 비교

황산 중의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 영향을 알아보기 위하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  등의 여러 가지 sulfate 화합물을 황산 대신 첨가해보았다. 시약들 중에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{CaSO}_4$ 는 Junsei Chemical사의 제품을,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 Kanto Chemical사의 제품을 사용하였다. 각 화합물들의 첨가량은 0.5 ml의 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 중의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온량과 동일한 양의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 포함되도록 적정량을 투입하였다. 그리고나서 음이온계 고분자인 SA-407J 용액 (1.0g/l) 3 ml와 0.25g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 앞의 실험들에서와 같은 방법으로 투입하고 각 경우에 대하여 sludge volume을 측정하였으며, 상등액의 탁도 및 SS를 비교하였다.

#### (4) 황산이 실리카 활성화제로 이용되는 응집 공정의 최적화

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 투입량을 결정하기 위하여 희석수를 1 l 비커에 나누어 담은 후 250~300 rpm으로 급속 교반하면서 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 0.5 ml를 첨가하고 5분간 교반시킨 후 3 ml의 음이온 고분자 응집제인 SA-407J 용액 (1.0g/l)을 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 그 다음  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가량을 0.1~0.5 g으로 다양하게 변화시켜가며 투입하여 5분 동안 교반시킨 다음, 30분간 50 rpm으로 교반시켰다. 교반을 정지한 후 3시간이 지나면 각 경우의 Sludge Volume을 측정하고 SS의 농도를 분석하였다.

다음에는 음이온 고분자 응집제의 최적 투입량을 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 마찬가지로 희석수를 1 l 비커에 나누어 담은 후 250~300 rpm으로 급속 교반하면서 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 0.5 ml를 첨가하고 5분간 교반시킨 후 음이온 고분자 응집제인 SA-407J 용액 (1.0g/l)을 1~5 ml로 다양하게 변화시켜가며 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 그 다음  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0.25 g 첨가하고 5분간 250~300 rpm으로 급속 교반시킨 후 30분간 50 rpm으로 교반하였다. 교반을 정지한 후 3시간이 지나면 각 경우의 Sludge Volume을 측정하고 SS의 농도를 분석하였다.

### 라. 연구 결과

#### (1) 실리카의 활성화

Fig. 1에서는 10% 황산 수용액을 실리카 활성화제로써 사용하되 그 첨가량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml로 변화시켜서 처리한 다음 PSA를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가한 경우 부피 평균 입경은 약 0.136  $\mu\text{m}$ 이고, 1.0 ml의 경우는 약 0.122  $\mu\text{m}$ , 1.5 ml의 경우는 약 0.117  $\mu\text{m}$ , 2.0 ml를 첨가한 경우는 약 0.112  $\mu\text{m}$  이었다. 즉 10% 황산 수용액의 첨가량이 0.5 ml를 초과할수록 미세 실리카 입자의 크기가 점점 더 작아지는 경향을 보이므로, 황산 수용액을 0.5 ml 이하의 양으로 첨가하여 실험해 보았으나 그 결과는 첨가하지 않은 원수 중의 입자 크기와 비교하여 크게 달라지지 않았으므로 그래프에는 나타내지 않았다. 따라서 활성화제로 황산을 사용한 경우의 최적의 첨가량은 처리 폐수 1 l 당 10% 황산 수용액 0.5 ml 인 것으로 추정할 수 있었다. 이와 같은 결과는 음이온의 첨가량이 너무 적은 경우 실리카 입자를 둘러싸고 있는 Stern layer의 양의 전하와 음이온 사이의 인력 유발 효과가 미미하여 실리카 입자들간의 충돌회수 증가에 의한 반응률의 변화 또는 그에 따른 실리카 입자 크기의 변화가 거의 없기 때문인 것으로 생각된다. 이와는 반대로 음이온이 지나치게 많이 첨가되는 경우에는 Stern layer 양의 전하와 음이온들 사이의 인력이 분산되는 효과가 커짐에 따라 실리카 입자들간의 충돌 가능성이 오히려 줄어들 수 있다는 가정에 의해 해석할 수 있는 것으로 생각된다.

Fig. 2에는 원수 중의 실리카 입자의 크기와 황산, 염산, 질산 등의 실리카 활성화제만을 첨가하여 반응시킨 단계에서 처리수 중의 실리카 입자 크기의 분석 결과를 비교하여 나타내었다. 원수 중의 실리카 입자의 평균 크기는 약 0.08  $\mu\text{m}$  이고 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가한 처리수는 약 0.136  $\mu\text{m}$  이며, 이와 동일한 pH 조건 및 동일한  $\text{H}^+$  이온량을 포함하도록 계산하여 염산을 첨가한 처리수는 약 0.128  $\mu\text{m}$ , 질산의 처리수는 약 0.125  $\mu\text{m}$ 이었다. 따라서 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가한 경우 실리카 입자의 크기가 약 1.7배 가까이 증가하여 가장 좋은 효과를 보였다.

각 활성화제를 첨가한 후 측정된 제타 포텐셜의 자료를 Table 1에 요약하였다. 첨가된 활성화제가 산의 형태이므로 수용액 내에서 해리된 후  $\text{H}^+$  이온은 실리카 입자 표면의  $\text{OH}^-$  이온과 합쳐져서 물분자를 형성하며 떨어져 나가는 축합 반응에 관여하게 된다. 그러므로  $\text{H}^+$  이온은 실리카 입자의 전체적인 전하에 아무런 영향을 끼치지 않으며, 실질적으로 실리카 입자 크기의 증대에 가교 역할을 한 음이온의 영향에 의해 전체적인 포텐셜이 원수에 비해 음의 방향으로 증가한 것으로 추정되었다.

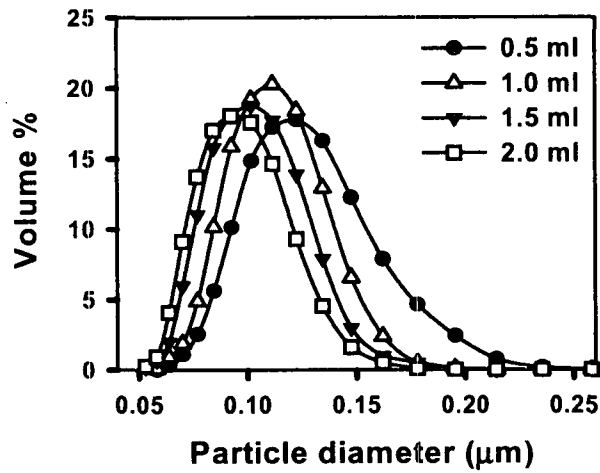


Figure. 1. Particle size distributions with varying dosages of sulfuric acid.

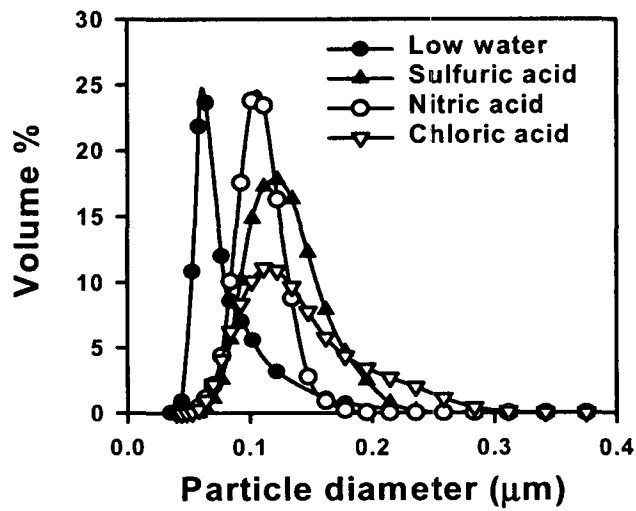


Figure. 2. Particle size distributions for various silica activators

Table 1. Zeta potential values for various silica activators

Silica activator	Zeta potential (mV)
Law water	-45.1
Sulfuric acid	-46.4
Nitric acid	-46.5
Chloric acid	-45.4

(2) 전통적 응집 방법에서의 응집제 투입 순서의 최적화.

일반적으로 알려진 응집제 투입 순서에 따라 무기 응집제인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 먼저 투입한 후 고분자 응집제를 첨가한 경우와 순서를 바꾸어 고분자 응집제를 먼저 투입한 다음  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 투입한 경우의 결과를 서로 비교하여 Table 2와 Fig. 3에서 나타내었다. 투입 순서를 바꾸어 처리한 경우 최종 sludge volume이  $370 \text{ ml/l}$ 에서  $250 \text{ ml/l}$ 로 감소하였고, 생성되는 플럭의 크기도 현저하게 증가하였다. Fig. 3을 보면 첨가제의 양을 모두 동일하게 하여 처리하는데도 실리카 입자의 크기가 판이하게 다른 분포 곡선을 나타내는 것을 알 수 있다. 기존의 방법으로 처리하면 최종적으로 생성되는 플럭의 평균 입경이 약  $17.5 \mu\text{m}$ 이고 순서를 바꾼 경우에는  $55.6 \mu\text{m}$ 이었다. 즉, 모든 응집 효과의 측면에서 순서를 바꾸어 투입한 경우가 더 좋은 결과를 보임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Fig. 4에서 추정하는 바와 같이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 먼저 투입되면  $\text{Ca}^{2+}$ 와 실리카 입자 표면의 음의 전하가 함께 중화된 후 음이온 고

Table 2. Effect of sequence changes in chemical treatments for the conventional method on sludge volume and average sedimentation velocity.

Sequence	Sludge Volume(ml/l)	average sedimentation velocity (ml/min)
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SA 407J}$	370	68
$\text{SA 407J} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	250	107.14



분자 응집제가 투입됨으로써 음이온을 이용한 고분자 응집제의 가교 역할이 제대로 수행되지 못하는데 비해 순서를 바꾸어 투입하면 음이온 고분자로 인한 음의 전하와 실리카 입자의 음의 전하가 동시에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의해 중화되는 과정에서 고분자 응집제의 가교 역할이 강화되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 응집은 좀더 효율적으로 이루어져 Fig. 3에서 보이듯이 생성되는 플럭의 크기가 증대되어 최종적으로 생성되는 sludge volume도 감소하는 것으로 추정할 수 있다. 이로써 음이온 고분자 응집제를 무기 응집제보다 먼저 투입하는 것이 더 효과적인 것을 알 수 있었다.

### (3) 실리카 활성화제를 추가한 새로운 응집 방법

Table 3에는 황산의 첨가량을 변화시켜 실리카를 활성화 한 후 전통적 전체 응집 공정으로 처리하는 경우에 있어서의 최종 sludge volume을 비교하여 나타내었다. 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우보다 sludge volume이 약 40 % 가까이 감소한 것을 알 수 있었다. 그러나 첨가되는 황산의 양을 점차 증가시키면 오히려 sludge volume이 증가하는 결과가 나타났으므로, 앞서

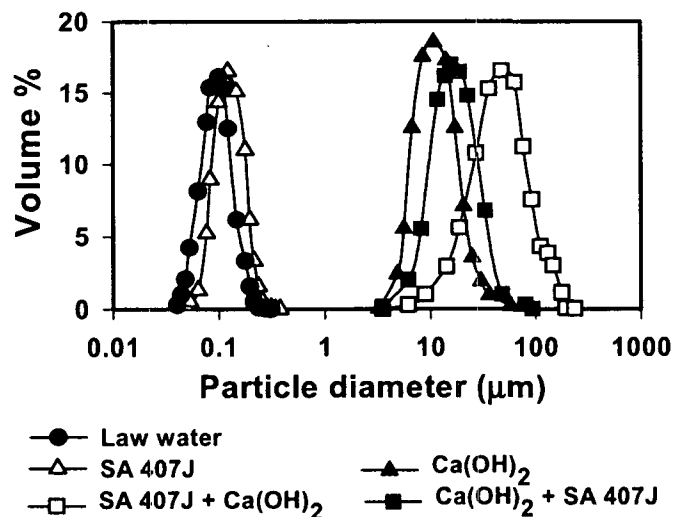


Figure. 3. Effect of sequence changes in chemical treatments for the conventional method on a particle size distribution with using 0.25 g/l of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and 3.0 mg/l of SA-407J

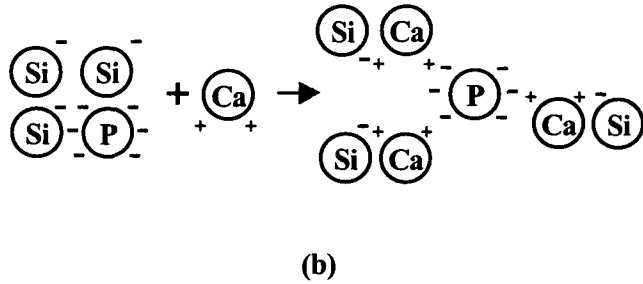
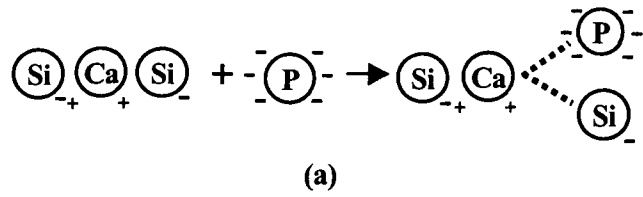


Figure. 4 Postulated flocculation mechanism

Table 3. Sludge volumes with varying dosages of sulfuric acid

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dosage (ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
sludge volume(ml/l)	250	180	190	350	400

언급한 실리카의 활성화 조건과 동일하게 처리 폐수 1ℓ 당 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가하는 경우가 sludge volume을 최소화하는 조건임을 알 수 있었다.

위의 결과에서 나타나듯이 적정량의 황산이 첨가되면 최종적으로 생성되는 sludge volume을 감소시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 황산이 첨가됨으로 인하여 초기에 실리카를 활성화시켜서 그 크기를 1차적으로 증가시키고 실리카 입자 표면의 음의 전하의 세기를 증가시켜 최종적으로 형성되는 플러의 크기를 크게 하는 동시에 밀도도 증대시키는 것으로 추정된다. 그러나 좀더 구체적으로 실리카의 응집에서 황산이 어떤 역할을 하는지, 그리고 이러한 현상이 황산의 어떤 특성과 연관되는 것인지를 알아볼 필요가 있으므로 황산 중의 H<sup>+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온

을 포함하는 다른 화합물들을 사용하여 실험한 결과를 비교해보았다.

먼저 황산 중의 acidic property, 즉  $H^+$  이온의 영향인지를 알아보기 위하여 HCl,  $H_3PO_4$  그리고  $HNO_3$  등을 첨가하여 실험한 경우의 최종 sludge volume을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 각각의 산의 첨가량은 10% 황산 수용액 0.5 ml 중의  $H^+$  이온량을 기준으로 이와 동일한 양의  $H^+$  이온을 포함하도록 계산하였다. 결과를 살펴보면 아무것도 첨가하지 않은 경우 250 ml, 황산을 첨가한 경우 150 ml, 질산을 첨가한 경우 210 ml, 염산의 경우 220 ml, 인산의 경우는 680 ml로 나타났다. 질산과 염산을 첨가한 경우에도 sludge volume은 약간 감소하는 것으로 나타났지만, 황산을 첨가한 경우보다는 그 효과가 적으며 또한 floc도 단단하지 못하여 황산의 경우에 형성되는 floc보다 쉽게 부서져버리는 경향을 나타내었다. 이에 따라 산들 중에서는 황산의 효과가 가장 우수한 것으로 결론지을 수 있었다.

Fig. 6에는 위의 효과들이 황산 중의  $SO_4^{2-}$  이온의 영향인지 알아보기 위하여  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ 와  $Fe_2(SO_4)_3$  등의 여러 가지  $SO_4^{2-}$  화합물을 황산대신 첨가한 후 각 경우에 최종적으로 생성되는 sludge volume을 비교하여 나타내었다. 이때 각각의  $SO_4^{2-}$  화합물의 양은 10% 황산 수용액 0.5 ml 중의  $SO_4^{2-}$  이온과 동일한 양의  $SO_4^{2-}$  이온을 포함하도록 계산하여 첨가하였다. 그 결과, 아무것도 첨가하지 않은 경우 250 ml, 황산을 첨가한 경우 150 ml, 황산 칼슘의 경우 360 ml, 황산 알루미늄의 경우 310 ml, 황산나트륨의 경우 320 ml, 황산 철의 경우 810 ml로 나타났으므로 황산을 첨가한 경우가 가장 많이 sludge volume을 감소시킬 수 있었다. 각각의 경우에 모두 동일한 양의  $SO_4^{2-}$  이온이 첨가되었음에도 황산의 결과가 가장 우수하게 나타난 것은  $SO_4^{2-}$  이온과 함께 첨가된 양이온도 응집의 과정에 영향을 준다는 것을 암시하는 것이다.

위의 결과들을 종합해볼 때 황산이 다른 첨가제들에 비해 가장 좋은 결과를 도출할 수 있었던 이유는 황산의 양이온이  $H^+$  의 형태이기 때문인 것으로 생각된다. 즉 첨가 후 해리되면  $H^+$  이온은 실리카의  $OH^-$  이온과 합쳐져서 물분자를 형성하므로 실리카 입자의 전체적인 전하에 아무런 영향을 끼치지 않는다. 그런데 염 형태의  $SO_4^{2-}$  화합물들은 해리되면서 2가 또는 3가의 양의 전하를 띠는 이온들을 방출하게 되므로 이 이온들에 의해 실리카 입자가 1차적으로 중화되어버린다. 따라서 이후에 주요 응집제인  $Ca(OH)_2$ 가 첨가되어도 이미 전하가 부분적으로 중화되어있기 때문에 응집의 효율이 그만큼 감소되게 되는 것으로 추정된다. 따라서 양이온이  $H^+$  의 형태인 황산이 가장 좋은 효과를 보이게 된다고 할 수 있다.

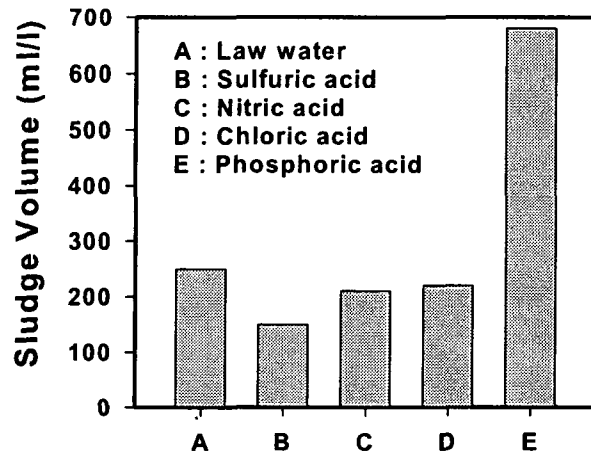


Figure. 5. Sludge volume with using various silica activators

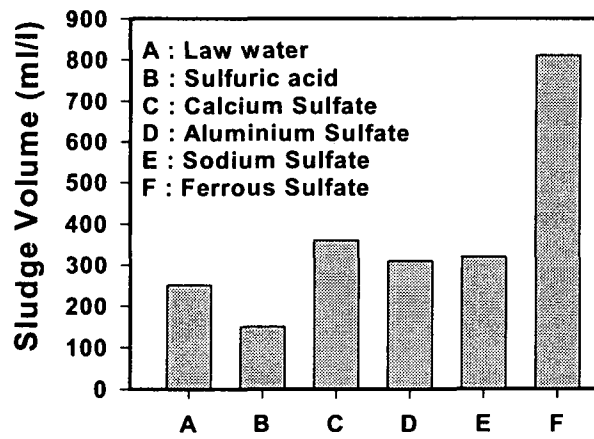


Figure 6. Sludge volume with using various sulfate compounds

(4) 황산이 추가 투입되는 응집 공정의 최적화

황산과 음이온 고분자의 첨가량을 각각 0.5 ml와 3 ml로 고정시키고 Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량만 다양하게 변화시켜가며 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 처리 후의 sludge volume과 상등액 중의 SS 농도를 나타내었는데, Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량이 0.25g 이상인 때부터 SS의 농도가 급격히 감소함을 보이며, sludge

Table 4. Sludge volumes with varying dosages of coagulants

SA407 dosage(ml)	Ca(OH) <sub>2</sub> dosage(g)	Sludge volume(ml/l)	Ca(OH) <sub>2</sub> dosage(g)	SA407 dosage(ml)	Sludge volume(ml/l)
1	0.25	610	0.1	3	480
2	0.25	300	0.2	3	180
3	0.25	150	0.3	3	160
4	0.25	200	0.4	3	195
5	0.25	190	0.5	3	200

volume 또한 이와 유사한 경향을 보인다. 따라서 가장 적합한 Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량은 0.25 g으로 결정되었다. 여기서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량이 0.1 g 이하인 경우 절반정도밖에 감소하지 않게 되는데 이는 음의 전하를 띠는 콜로이드 실리카 입자에 비하여 너무 부족한 양의 Ca<sup>2+</sup> 이온이 공급되었기 때문으로, Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가 후에도 전체적인 전하가 상당한 음의 값을 갖게 되므로 반발력이 작용하여 입자간의 물리적 충돌이 거의 일어나지 않게 된다. 따라서 응집은 부분적으로만 진행되고 결과적으로 sludge volume의 감소는 미흡한 수준에 그치게 된다. 이와는 반대로 첨가되는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 0.3 g 을 초과하게 되면 sludge volume이 다시 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 너무 과다한 양의 Ca<sup>2+</sup> 이온이 공급되어서 응집 형성의 핵이 지나치게 많아지고 응집체 표면의 전하가 음에서 양으로 변화되기 때문인 것으로 추정된다. 응집체 입자의 전체적인 전하가 양의 전하로 역전되면 오히려 입자간에 반발력이 증가하게 되어 Sludge volume이 증가하게 된다.

다음에는 10% 황산 수용액과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량을 각각 0.5 ml와 0.25 g으로 고정시키고 음이온 고분자 응집제의 첨가량만 다양하게 변화시켜가며 실험한 결과 또한 Table 4에 나타내었다. 0.1% 고분자 응집제 수용액 3 ml 미만을 첨가하면 생성

되는 플럭의 크기도 작고 밀도도 작아서 완전히 침강하는데 많은 시간을 필요로 하였다. 또한 3 ml 이상을 첨가한 경우 첨가량을 아무리 증가시켜도 sludge volume의 감소 효과에는 크게 차이가 없으며 오히려 생성되는 플럭의 점도가 너무 높아져서 한데 뭉쳐버리는 결과를 야기하므로 3 ml가 가장 적절한 첨가량인 것으로 이해할 수 있었다.

따라서 위의 결과들로부터 얻어진 최적의 조건으로 각 단계마다의 실험을 진행하면서 각 단계마다 PSA의 분석과 Zeta potential의 측정을 실시하였다. 먼저 PSA로 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 0.5 ml의 10% 황산 수용액을 첨가한 다음 0.1% SA-407J polymer 수용액 3 ml와 0.25 g의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 차례로 첨가하고 5분 동안 급속으로 교반한 후에는 입자의 평균 크기가 1000~1200 μm이었으며, 완속 교반까지 끝난 후에는 더욱 커져서 약 10~15 mm 에 이르는 것으로 나타났다. 그런데 음이온 고분자인 SA-407J를 첨가한 후에는 입자의 크기가 다소 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 그 이유는 다음과 같이 추정된다. 음의 전하를 띠는 실리카 입자의 표면에 양의 전하를 띠는 암모늄 이온들이 둘러싸고 있는 전기적 이중 층의 구조를 형성한 콜로이드 실리카 수용액에 황산이 첨가되어 활성화되면서 실리카 입자의 크기가 증가하였다. 그런데 다시 음의 전하를 띠는 고분자가 첨가되면 양이온들로 둘러싸여 있는 실리카 입자의 일부가 음이온 고분자로 떨어져 나와

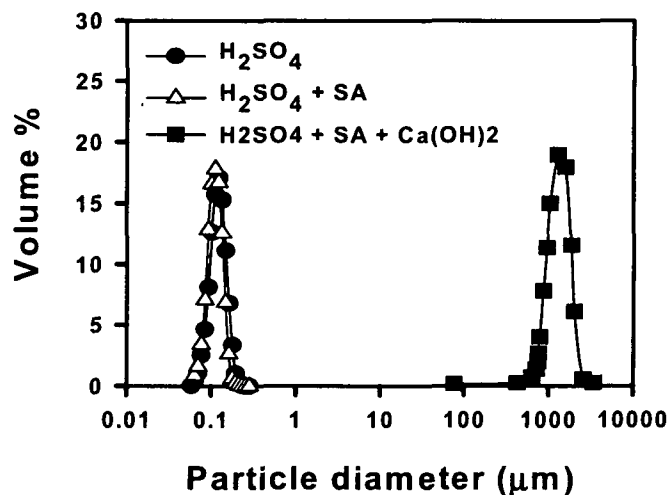


Figure. 7. Particle size distributions at each stage of chemical treatments.

붙어버릴 수 있으므로 먼저 aggregation 되었던 실리카 입자가 깨져버리게 되어 결과적으로는 실리카 입자의 크기를 작아지게 하는 것으로 추정되었다.

또한 각 단계에서의 zeta potential을 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. SA-407J polymer의 첨가 단계까지는 zeta potential 값이 그다지 변하지 않았으나, 양의 전하를 띠는 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가한 후에는 potential이 급격히 감소하여 zero에 근접하는 것으로 나타나 응집이 효과적으로 이루어 졌음을 알 수 있었다.

이상의 Jar-test에 의한 결과를 정리하면 최적 상태의 응집효과를 얻기 위해서는, 7000 ppm의 SiO<sub>2</sub>로 오염된 CMP 폐수 1 l 당 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 0.5 ml를 첨가하여 교반 속도 250~300 rpm에서 5분간 교반한 다음, 음이온계 고분자 응집제로서 0.1% SA-407J 수용액 3 ml와 0.25 g의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 차례로 첨가하고, 각각의 단계에서도 교반 속도 250~300 rpm으로 5분간 급속 교반한 후, 마지막으로 50 rpm의 완속 교반으로 30분간 유지시키는 방법이 가장 우수한 것으로 분석되었다. 이 경우 최종적으로는 직경 10~15 mm 정도의 거대 플러키 형성되고 sludge volume은 150 ml/l 이하로 감소하며, 상등액 중의 SS 농도는 7000 ppm이상에서 10 ppm 이하로 현저히 감소하는 것으로 나타났다.

Table 5. Zeta potential changes at each step of chemical treatments

Sample	Zeta potential (mV)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-47.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +SA407J	-46.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +SA407J+Ca(OH) <sub>2</sub>	-15.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-47.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub>	-14.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub> +SA407J	-14.7

Table 6. Effect of sequence changes in chemical treatments on sludge volume and average sedimentation velocity.

Sequence	Sludge Volume(ml/l)	Average sedimentation velocity (ml/min)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> + SA 407J	340	73.3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SA 407J + Ca(OH) <sub>2</sub>	150	121.43

#### 마. 결론

본 연구에서는 실리카의 SS 농도가 7000 ppm 내외인 인공 CMP 폐수를 대상으로 폐수 중의 실리카 입자를 제거하기 위하여 실리카 활성화제를 이용하는 새로운 형태의 응집 및 침전 실험을 실시하였으며 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 실리카 활성화제로는 황산, 질산, 염산, 인산, 황산 알루미늄을 실험에 이용하였으며, 황산 투입량을 기준으로 하여 질산, 염산, 인산의 경우 H<sup>+</sup> 이온의 농도를, 그리고 황산 알루미늄의 경우에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 농도를 투입된 황산량과 동일하도록 하여 실시한 실험 결과 10% 황산 수용액 0.5 ml를 첨가하는 경우 실리카 입자의 입경을 1.7배 증가시켰으며 실리카 활성화제 중 가장 우수한 응집 효과를 나타내었다. 이는 실리카 입자를 둘러싸고 있는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 사이의 인력이 Cl<sup>-</sup> 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와의 인력에 비해 보다 강력하게 작용하나 양이온인 Al<sup>3+</sup>가 추가적으로 투입되는 경우 Al<sup>3+</sup>가 실리카 입자에 흡착되어 실리카 입자의 표면 음전하가 감소되는 효과와 따라서 실리카 입자를 둘러싸고 있는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 세기도 약해지는 효과를 나타내어 결국 세기가 약해진 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 사이의 인력이 감소하게 되기 때문인 것으로 해석된다.

(2) 황산을 이용하는 콜로이드 실리카의 응집에 있어서는 응집제의 투입 순서를 황산, 음이온 고분자 응집제, Ca(OH)<sub>2</sub>로 하는 경우가 기존의 응집제 투입 순서에 비해 응집체의 크기와 최종 슬러지의 부피 면에서 가장 우수한 결과를 주었다. 이



는 활성화된 실리카 입자에  $\text{NH}_4^+$  이온이외의 양이온이 먼저 투입되고 나면 그 양이온을 핵으로 하여 음이온 콜로이드 입자들의 응집체가 형성되며 양이온은 응집체의 중앙에 위치하게되고 이에 따라 음전하의 세기가 감소한 응집체 표면과  $\text{NH}_4^+$  이온 사이의 인력도 약해져서 결국 추가적으로 투입되는 음이온 고분자가 응집체 사이의 가교제 역할을 할 수 없게 된다. 그러나 활성화된 콜로이드에 음이온 고분자 응집체가 먼저 투입되는 경우에는 콜로이드 입자 표면의 음전하 세기와 고분자 응집체의 음이온 특성이 모두 유지되기 때문에 추가적인  $\text{Ca}^{2+}$  이온은 응집체의 핵으로 작용할 뿐 아니라 고분자 응집체와 콜로이드 입자 사이의 가교제로 작용하게 되어 보다 큰 응집체 형성을 가능하게 하는 것으로 해석할 수 있었다.

(3) 최종 응집체의 크기를 가장 크게 하고 최종 슬러지의 부피를 가장 적게 하는 결과를 주는 최적의 응집제 투입량은 인공 폐수 1ℓ 처리시 10% 황산 수용액 0.5 ml, 0.1% 음이온 고분자 응집제 수용액 3 ml,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.25 g인 것으로 실험되었으며, 이 경우 응집체의 크기는 평균 직경 10~15 mm이고 슬러지 부피는 150 ml 이내로 감소하며, 처리수의 SS 농도는 10 ppm 미만인 것으로 분석되었다.

## 2. CMP 폐수 정화 처리의 상용화 연구

### 가. Pilot plant 운전

#### (1) 설계 및 제작

CMP 폐수 정화 처리 장치는 실험실에서 확립된 최적 조건을 기준으로 하여 CMP 폐수  $1\text{m}^3/\text{h}$ 을 처리할 수 있는 용량으로 설계하였다. 이는 Fig. 8의 CMP 폐수 처리 공정도에 나타난 바와 같으며, Hynix 반도체((구)현대전자산업) 청주 공장 폐수처리시설의 일부 부지에 설치되었다.

CMP 폐수는 실제 반도체 시설에서 연마 후 나오는 폐수를 시험할 수가 없어서 쓰고 남은 CMP 원액을 폐수 처리장의 재이용수에 희석하여 CMP 폐수를 제조하였다. CMP 폐수의 농도는 원액을 20배 희석하여 약 7000 - 8000 ppm으로 실제 연마 폐수 약 3000 ppm보다 농도를 진하게 만들어서 시험에 사용하였다. 그리고 희석할 때 사용되는 물은 폐수처리장의 재이용수로 각종이온과 유기물이 다량 함유한 것으로

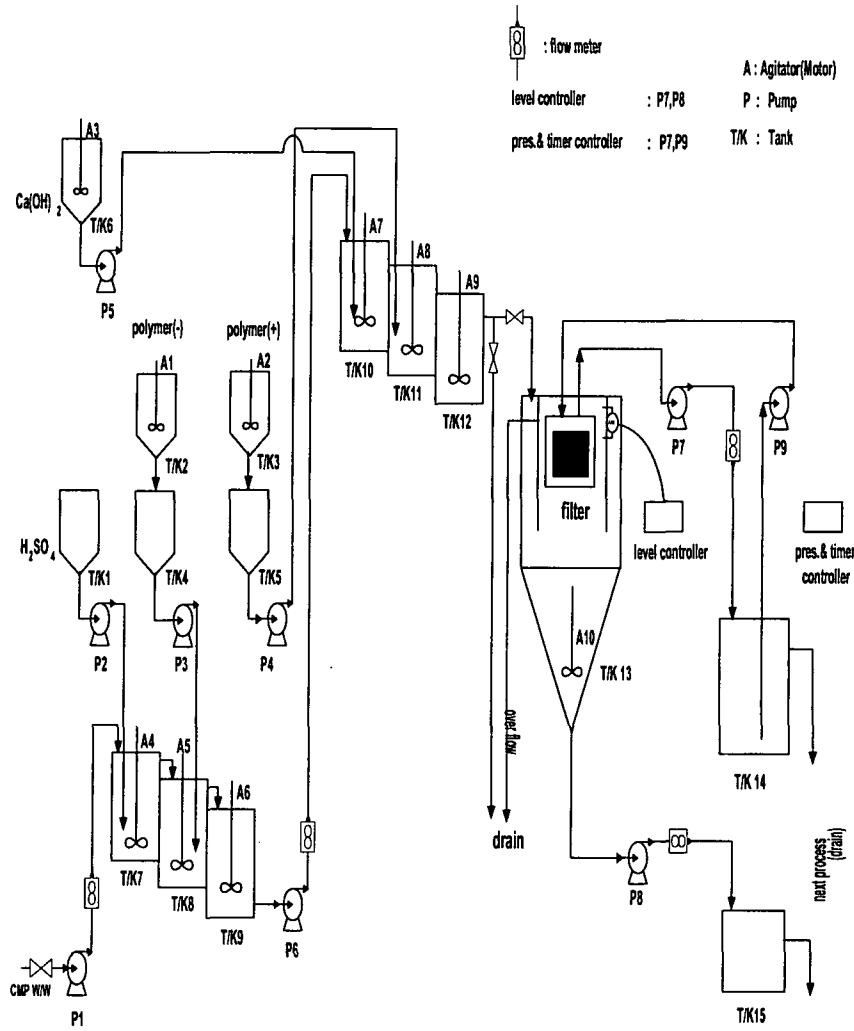


Fig. 8 CMP 폐수 처리 pilot plant 공정도

로 CMP 폐수의 성상이 매우 심한 조건으로 제조되었다.

공정도에서 약품투입 Tank의(T/K 7 - T/K 12) 크기는 CMP 폐수를 1m<sup>3</sup>/h 용량으로 할 경우 약 10분의 체류시간이 걸리며 침강조인 T/K 13 은 약 3 m<sup>3</sup> 의 용적을 가지고 있어서 입자들이 침강하는데 충분한 시간을 주었다. T/K 12에서 플러크이 형성된 뒤 침강조의 외통으로 인입되어 플러크는 가라앉고 부유 미세 입자들은 서서히 침강되어지고 맑은 물은 over flow로 흘러가거나 filter system 사용 시 여과되어 걸러진다. Pilot 시설에 설치된 filter는 sus #800 mesh 여과망으로 50 X 70 cm size로 2면이 1개의 cartridge로 되어 inlet, outlet, back washing, pressure controller 등으로 연결되어 있으며 4개의 cartridge를 설치하였다. 침강조의 하부에는 sludge가 용이하게 배출될 수 있도록 screw 형태의 impeller를 만들어 약 7rpm으로 천천히 회전하도록 했다.

Pilot plant의 시험 방법은 침강법과 여과법으로 구분된다. 침강법은 플러크를 형성시킨 후 침강조에서 sludge는 하부에서 뽑아내고 맑은 물은 상부에서 over flow로 흐르게 하는 것이고, 여과법은 플러크를 형성시킨 후 sludge는 하부에서 뽑아내고 상등액은 상부에 설치된 여과막을 여과시키는 것이다. 여과법의 여과막 통과액과 침강법의 over flow 액의 수질이 크게 차이가 나지 않고, 여과법에 설치된 여과막은 한번 막힘이 일어나면 back washing을 하더라도 재생이 매우 힘들어서 사용방법이 적절하지 못한 것으로 이번 pilot 시험에서 확인하였다.

투입약품은 응집제로 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Nalco사의 고분자 응집제 (-)고분자는 Hynix 반도체 폐수처리장에서 사용하는 것을 이용하였으며 황산의 경우 화공약품상의 공업용 98%황산을 10%로 희석하여 제조하였다.

## (2) 운전

Pilot plant를 운전하기 전에 CMP폐수의 최적 약품 투입량을 정하기 위해 폐수처리장의 실험실에서 jar test를 실시하였다. CMP 폐수의 성분이 회석수의 각종이온 및 유기물에 의해 변하기 때문에 장시간에 걸쳐 정확한 운전조건은 획득하기 어려웠으나 단시간 운전으로 적정투입량과 pilot 운전의 문제점등을 파악할 수 있었다.

### 1) Jar test (CMP 폐수 SS : 8,080 ppm )

CMP 폐수                      1 ℓ

10 %-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 ml
0.1 % (-) polymer	4 ml
Ca(OH) <sub>2</sub>	1.5 ml

---

Result : good floc. 형성

## 2) Pilot test

a. 처리 용량 0.6 m<sup>3</sup>/h (약품 투입조 체류시간 : 약 16분)

P1 : CMP 폐수	10 l/min	--> (T/K 7)
P2 : 10 %-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ml/min	--> (T/K 7)
P3 : (-) polymer	40 ml/min	--> (T/K11)
P5 : Ca(OH) <sub>2</sub>	15 ml/min	--> (T/K11)

---

Result : good floc. 형성

SV : 160/1000

처리상등수 pH : 9.7

처리상등수 SS : 5.0

b. 조건 : a와 동일

여과 시스템 가동

---

Result : good floc. 형성

SV : 180/1000

처리상등수 pH : 9.65

처리상등수 SS : 4.0

c. 처리 용량 1.0 m<sup>3</sup>/h (약품 투입조 체류시간 : 약 10분)

P1 : CMP 폐수	17 l/min	--> (T/K 7)
P2 : 10 %-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17 ml/min	--> (T/K 7)
P3 : (-) polymer	68 ml/min	--> (T/K11)
P5 : Ca(OH) <sub>2</sub>	26 ml/min	--> (T/K11)

Result : good floc. 형성

SV : 180/1000

처리상등수 pH : 9.67

처리상등수 SS : 10.5

### (3) 결과 고찰

상기 운전 결과에서 보듯이 침강법과 여과법의 처리수 수질에는 크게 다른 것이 없다. 그리고 KIST jar test와 pilot plant의 연속공정에서 약품투입의 순서가 차이가 나는 것은 CMP 폐수의 수질에서 오는 문제점이라고 사료되는 바 이것은 CMP 폐수의 희석수가 상당량의 응집효과를 나타내는 물질을 함유하고 있는 것을 다음 사항으로 알 수 있다. 즉 CMP 폐수를 장시간 정치하면 약간의 상분리가 일어나며 CMP 폐수에 (-)고분자를 넣으면 플러키 형성되는 것을 볼 수 있다.

그리고 pilot test에서 확인한 결과 고분자를 투입한 후 다음단계로 액을 이송할 때 pump나 장치를 이용하여 액의 흐름이 난류가 발생되거나 물리적인 충돌로 인한 고분자의 성질이 변하는 것을 방지 해주어야 고분자의 응집효과를 볼 수 있다. Pump로 고분자 혼합액을 이송할 경우 pump의 좁은 orifice를 통과하면서 고분자의 성질이 변하여 커다란 플러키 형성되지 않는다. 그러므로 고분자 혼합액의 이송은 over flow의 흐름이 일어나도록 약품투입조의 위치를 조정해야 할 것이다.

또한 침전조의 하부로 sludge가 배출되는데 좁은 관 내부에서 농축된 sludge의 경우 물만 배출되고 압축되어 덩어리 형태로 되면 pump(원심 pump)로는 배출이 되지 않는다. 이 경우 sludge의 함수율이 적당하게 유지되도록 하여 pump로 배출되어야만 하며 pump의 선정(sludge pump)도 매우 중요하리라 사료된다.

위의 pilot 조건을 기준으로 하여 약품투입 tank는 황산과 고분자는 같이 넣어주어도 되며 체류시간은 약 20분 정도면 충분히 혼합될 것이라 사료된다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  투입조는 jar test의 경우 약 10분 정도 이내면 플러키 형성되기 시작하면서 점점 크게 성장이 되므로 체류시간은 20분 정도면 될 것이다. 플러키 다음 tank로 넘어가서 aging tank에서는 플러끼리의 충돌, 또는 미반응된 미세입자와 충분히 접촉하여 플러키의 밀도가 더욱 단단해지고 크기도 원운동에 의해 구형으로 만들어지는데 이때 플러키의 중력이 원심력보다 크면 가라앉게 되어 aging tank 바닥에 누적이 되므로 적당한 원심력이 발생되어 플러키 침전조로 이동이 되도록 부유시켜야 한다. aging

tank의 체류시간은 오래될수록 미세입자(실리카)가 많이 제거가 되므로 (탁도 개선) 체류시간이 길수록 좋다. 침전조의 경우 체류시간이 길어지더라도 미세입자의 제거는 크게 개선되지 않는다. 미세입자는 충돌의 기회가 많이 생기면서 서로 부딪혀 크게되면서 침전으로 떨어지는데 침전조에서는 충돌기회가 거의 없으므로 미세입자가 침전으로 떨어지는데는 상당한 시간이 걸리게 된다. 실험실에서 확인한 결과 상등수를 서서히 mixing 하면 1-3시간 후 소량의 침전이 가라앉고 탁도도 많이 좋아진다.

이러한 pilot 운전을 바탕으로, 그림1과 같은 복잡한 여과식의 시설보다는 침강식 방법을 이용하여 CMP 폐수처리공정을 매우 간단하게 처리할 수 있는 기술을 보유하게 되었다.

#### 나. 보충 실험

##### (1) 상등수의 용존 물질

CMP 폐수를 처리한 뒤 상등수를 1-2일 방치하면 상등수에 소량의 흰색 침전이 발생된다. 이러한 침전은 scale을 일으키는 원인 물질이 되므로 재활용수로 이용시 최대한 제거해야 할 것이다. 용존 물질의 종류는 대략 Si, Ca, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub> 등의 이온들이며 Ca은 공기중의 이산화탄소와 만나서 CaCO<sub>3</sub> 침전으로 석출된다. 고분자 응집제의 경우 물 속에서 분산되어 있다가 다른 고체 응집 물질을 만나면 쉽게 고체로 변환되는 것이 고분자 응집제의 특성이므로 상등수에는 존재하지 않는다.

CMP 폐수 7,500 ppm	30 l
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 ml
0.1% - (-) polymer SA-407J	90 ml
Ca(OH) <sub>2</sub>	30 ml

폐수를 처리한 후 약 2시간 정치하여 상등액 약 25 l를 취했다. 이 때 상등수의 pH는 10.74, 탁도는 1.6 NTU이며 reference로 실험실의 tap water는 0.36 NTU, 증류수는 0.05 NTU, DI water는 0.02 NTU 이다.

이 상등수를 air로 약 3시간 aeration 시킨 후 2일간 방치하였다. 상등수의 탁도는 0.85 NTU이며 pH는 10.2로 암모니아 성분이 휘발되면서 또는 알칼리 금속이온이

침전으로 제거되면서 pH가 감소되었다. 이 상등수를 filter paper로 거르고 난 뒤 건조하여 성분분석을 하였다.

이 침전물의 주요 성분 함량은 Ca이 36.8 %, Si가 2.98 %이다. 상등액 25 l 에 침전량은 1.96 g이므로 약 78 ppm의 SS가 제거되었는데, 이 중 Ca은 28.7 ppm 제거, Si는 2.32 ppm 제거됨을 알 수 있다. 상등수를 분석하면 Ca가 대략 50-60 ppm 존재하므로 약 50%가 침전으로 제거되었다고 볼 수 있으며, Si는 대략 5ppm 정도라고 할 수 있다.

## (2) CMP 폐수의 농도에 따른 최적 약품 투입량

CMP 원액의 농도는 약 14% 이다. 부피비율로 약 20배 희석하면 약 7,500 ppm이 된다. 플럭의 크기는 황산-고분자-Ca 의 투입량과 pH범위에 상당한 관계가 있으며 처리 수의 수질에도 영향을 미친다. 처리수의 기준으로 보면 Ca의 투입량이 중요한데 소량 첨가할 경우 colloid 성질의 폐수를 처리하지 못하며 과량 투입하면 플럭의 크기가 너무 미세하고 입자의 갯수가 너무 많아져 침강이 힘들고 SV가 커진다. 고분자의 투입량은 감소할수록 처리수의 탁도는 개선되지만 일정량 이하일 경우 플럭의 크기가 미세하게 되며 입자의 농도에 비례하여 많이 투입하면 플럭의 모양이 숨

CMP 5000 ppm 1 l	A	B	C	D	E	F
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0	1.5
0.1%-SA-407J(ml)	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5
Ca(OH) <sub>2</sub> (ml)	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5	1.5
플럭 형성 시간 (분)	6	-	5	13	6	5
플럭 크기 (dia mm)	1-5	-0.5	0.5-4	대형	0.5-4	1-4
pH/1시간	11.07	10.47	11.38	10.65	11.18	10.84
탁도/1시간(NTU)	2.9	-	1.7	2.2	2.3	1.1
SV/1시간(x/1000)	130	220	150	>150	150	125

CMP 5000 ppm 1 ℓ	G	H	I	J	K	L
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mℓ)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	1.0
0.1%-SA-407J(mℓ)	2.5	2.0	2.5	2.0	2.0	1.5
Ca(OH) <sub>2</sub> (mℓ)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
플럭 형성 시간 (분)	10	8	13	11	-	8.5
플럭 크기 (dia mm)	8-10	1-4	대형	대형	미세	8-10
pH/1시간	10.82	10.8	10.5	10.6	-	10.63
탁도/1시간(NTU)	2.3	1.75	1.3	1.15	-	1.5
SV/1시간(x/1000)	150	140	100	100	-	<100

\*. L : 가장 우수한 형태의 플럭 모양

I, J : 플럭은 크나 솜덩어리처럼 밀도가 적음.

CMP 4000 ppm 1 ℓ	A	B	C	D
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mℓ)	1.0	1.0	1.0	0.5
0.1%-SA-407J(mℓ)	3.0	2.0	1.5	1.5
Ca(OH) <sub>2</sub> (mℓ)	1.5	1.0	1.0	1.0
플럭 형성 시간 (분)	7	11	8.5	6
플럭 크기 (dia mm)	1-6	대형	8-10	0.5-1.5
pH/1시간	11.18	10.6	10.6	10.94
탁도/1시간(NTU)	2.05	1.25	1.0	1.1
SV/1시간(x/1000)	90	80	70	150

\*. C : good 플럭



CMP 3000 ppm 1 ℓ	A	B	C	D	E	F
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
0.1%-SA-407J(ml)	2.0	1.5	1.0	1.0	1.5	1.0
Ca(OH) <sub>2</sub> (ml)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5
플록 형성 시간 (분)	7.5	7	5	4	7	7
플록 크기 (dia mm)	대형	3-8	-0.5	미세	대형	솜털
pH/1시간	10.6	10.6	10.66	11.1	10.8	10.8
탁도/1시간(NTU)	1.65	1.4	0.43	0.21	1.2	0.9
SV/1시간(x/1000)	65	65	+100	150	50	150

\*.A ,B ,E : good floc.

CMP 2000 ppm 1 ℓ	A	B	C	D	E	F	G	H
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0
0.1%-SA-407J(ml)	2.0	1.5	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0
Ca(OH) <sub>2</sub> (ml)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
플록 형성 시간 (분)	7	5	4	4	10	8	-	-
플록 크기 (dia mm)	1-4	+2	+1	+0.2	대형	대형	-	-
pH/1시간	11.26	11.36	11.72	11.48	10.53	10.62	10.2	10.15
탁도/1시간(NTU)	1.9	0.88	0.52	0.4	2.6	1.9	-	-
SV/1시간(x/1000)	30	-	-	-	50	40	-	-

\*. E , F : good floc.

G , H : floc. 형성이 되지 않음.

털처럼 되어 밀도가 떨어진다. 황산 투입량이 많을수록 Ca의 량도 많아지게 되며 아울러 처리수의 Ca함량이 높아지게 되고 적게 투입할 경우 플럭의 크기가 작아지거나 점착력이 떨어져서 플럭이 조금씩 흐트러지게 된다.

CMP 폐수(7,500ppm) 1ℓ를 jar test를 행한 결과 Ca을 1.5 ml를 기준으로 하여 고분자는 3ppm (SA-407J 0.1% 3ml), 10%-황산은 1.5 ml일 가한 경우 매우 커다란 플럭을 얻을 수 있었다. 이 때의 pH는 10.6 정도이다.(KIST Lab.)

이상과 같은 결과로 보아서 CMP 폐수처리에 있어서 가장 적당한 약품 투입량과 pH 범위가 있으며 어느 한계점 이상과 이하에서는 우수한 결과를 얻지 못하는 것으로 나타났다.

또한 Ca(OH)<sub>2</sub> 의 농도가 공기중의 CO<sub>2</sub> 와 접촉하여 변하거나, 물이 증발되어 농도가 진해지는 경우, Ca(OH)<sub>2</sub> 의 particle size가 처음보다 크게 되어 투입량이 조금씩 변하므로 유의하여야 한다.

### (3) 동시 투입의 효과

CMP 폐수처리 공정에서 황산과 고분자를 동시에 투입하여 혼합시켜 장치의 효율성을 개선하였다.

CMP 3000 ppm 1ℓ	개별	동시	CMP 4000 ppm 1ℓ	개별	동시
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	0.5	0.5	10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	0.5	0.5
0.1%-SA-407J(ml)	1.5	1.5	0.1%-SA-407J(ml)	1.5	1.5
Ca(OH) <sub>2</sub> (ml)	0.5	0.5	Ca(OH) <sub>2</sub> (ml)	0.5	0.5
플럭 형성 시간 (분)	7	7	플럭 형성 시간 (분)	8	8
플럭 크기 (dia mm)	8-10	3-10	플럭 크기 (dia mm)	대형	대형
pH/1시간	10.8	10.85	pH/1시간	10.8	10.8
탁도/1시간(NTU)	2.15	2.15	탁도/1시간(NTU)	2.0	2.2
SV/1시간(x/1000)	50	50	SV/1시간(x/1000)	60	60

위의 결과에서 보는 바와 같이 황산과 고분자를 따로 투입하는 것과 동시 투입하는 것의 차이는 없다. 그러므로 동시에 투입하는 것이 효율적인 방법이 되겠다.

#### (4) 재활용수를 위한 기초 실험

##### (가) 이온 교환수지를 이용

###### ① 이온교환수지 column 제조

직경 40mm, 높이 550mm의 유리관에 glass wool로 밑바닥을 메우고 양이온 수지는 Amberite IR-120(+), 음이온 교환수지는 Amberite IRA-410을 각각 40cm 높이로 충전시킨 뒤 재생액으로 재생시키고 D.I water로 세척하였다. 재생액은 양이온 수지는 4%-HCl 용액 1ℓ, 음이온 수지는 4%-NaOH 용액 1ℓ를 사용했다.

###### ② 상등수 제조

CMP 페수 7,500 ppm	30 ℓ
10%-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 ml
0.1% - (-) polymer SA-407J	90 ml
Ca(OH) <sub>2</sub>	30 ml

페수를 처리하여 상등수 약 25 ℓ를 만들었다.

###### ③ 상등수 통액

Pump를 이용하여 60ml/min의 유량으로 양이온 수지 column의 상부로 주입시키고 하부로 나온 액을 다시 음이온 수지 column의 상단으로 보내어 통액시킨다. 음이온수지 column의 하부로 나온 시료는 conductivity cell을 통과하여 전도도를 측정하고 일정시간마다 시료를 채취하여 분석한다.

분석은 conductivity meter, pH meter, turbidi meter, ion chromatographyem의 분석 장비를 이용하여 측정하였다. Ion chromatography의 경우 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 음이온을 분석하였다.

다음의 결과에서 보면 음이온의 경우 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온은 제거 효율이 상당히 좋게 나타

났다. 전도도와 pH 측정 결과로 보아서 양이온도 거의 제거가 되었다고 보인다. 양이온 교환수지 column의 상단에서 약 21cm 가 변색되어있고 음이온 column은 상단에서 11 cm가 변색된 것은 이온교환 수지가 이온을 치환시킨 결과이다. 양이온 column은 약 54%가 치환되어 이 상등수의 농도 기준으로 양이온수지 column volumn의 약 80배의 상등수를 처리할 수 있는 것으로 나타났다.

탁도의 경우 매우 양호한 깨끗한 수질을 얻을 수 있는데 양이온 column의 상단에 흰색의 침전물질이 일부 쌓여 있어 양이온 수지를 오염시킬 수 있으므로 전처리 과정으로 sand filter를 설치하여 침전을 걸러 주어야 될 것이다.

(나) sand filter 효과

① Sand filter column 제조

이온교환 수지 column과 같은 규격의 유리관에 #20 - 60 mesh size 모래를 깨끗하게 세척 한 뒤 약 21 cm 높이로 충전하였다.

② 상등수 제조

- CMP 폐수 7,500 ppm                      30 ℓ
- 10%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>                                30 ml
- 0.1% - (-) polymer SA-407J        90 ml
- Ca(OH)<sub>2</sub>                                    30 ml

폐수를 처리하여 상등수 약 25 ℓ를 만들었다.

시료	통액 시간(h)	전도도	pH	탁도(NTU)	Cl <sup>-</sup>	conc.(ppm)
					SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
상등수	0.0	5.52 m $\bar{\text{S}}$	10.9	1.3	21.66	
					117.8	
1	1.0	98 $\mu$ $\bar{\text{S}}$	9.52	-	0.885	
					ND	

시료	통액 시간(h)	전도도	pH	탁도(NTU)	Cl <sup>-</sup>	conc.(ppm)
					SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
2	2.0	45.2 μS	8.4	0.06	0.464	ND
					ND	
3	3.0	31.2 μS	7.3	-	0.318	ND
					ND	
4	4.0	27.2 μS	6.9	-	0.28	ND
					ND	
5	5.0	19.9 μS	6.6	-	0.262	ND
					ND	
6	6.0	17.2 μS	6.3	-	0.256	ND
					ND	

③ 상등수 통액

시료	통액 시간(h)	전도도	pH	탁도(NTU) *. ref.1	탁도(NTU) *. ref.2
상등수	0.0	6.76 mS	10.05	4.1	
1	0.5	10.0 mS	1.88	0.42	0.19
2	1.0	11.1 mS	1.88	0.44	0.19
3	2.0	11.9 mS	1.87	0.44	0.18
4	3.0	12.0 mS	1.86	0.47	0.19
5	4.0	12.1 mS	1.89	0.48	0.21

\* ref. 1 : sand filter만 통액 시킨 후의 탁도

\* ref. 2 : sand filter + 양이온 교환수지 column을 통액 시킨 후의 탁도

Pump를 이용하여 100ml/min의 유량으로 sand filter column의 상부로 주입시키고 하부로 나온 액을 다시 양이온수지 column의 상단으로 보내어 통액시킨다. 양이온수지 column의 하부로 나온 시료는 conductivity cell을 통과하여 전도도를 측정하고 일정시간마다 시료를 채취하여 분석한다. 이번 test는 sand filter와 양이온 교환수지 column만 통액시켰다.

양이온 교환수지 column의 상단부터 약 67.5 %가 변색되고 sand filter column의 상단에 약 1mm 정도 흰색 침전이 쌓여 있었다. 오염된 sand filter column은 염산 용액으로 역세척하고 다시 물로 세척하였다. 위의 결과로 보아 양이온이 제거되고 음이온만 남아서 pH가 산성을 나타냈다. 음이온교환수지 column을 통액할 경우 수질은 매우 양호할 것이다.

#### (다) 전기장의 효과

상등수를 가운데가 격막으로 막힌 전해조에 넣고 Ti 전극에 직류전류를 흘려 음이온은 양극 쪽으로 이동시키고 양이온은 음극 쪽으로 이동시켜 이온의 농도를 감소 및 증가시키는 방법이다.

아크릴로 만든 전해조의 가운데 격막으로 KIMTEX paper를 사용하고 전극으로 (-)와 (+)극 모두 Ti (80 x 60 x 1) 전극을 이용하여 전해 하였다. CMP 폐수를 처리하여 상등수 1.5ℓ를 전해조 (-)극으로 넣어서 (+)극으로 흘려 보냈다. 이때 격막이 여과막처럼 되어 탁도가 1.3 NTU에서 0.18 NTU로 되었다. 전극을 연결하고 DC power supply를 최대로 올렸다. 전압은 19.99 V, 전류는 0.0 - 0.1 A로 상등수에 전해질이 많지 않기 때문에 전류가 조금밖에 흐르지 못하였다. 이온의 분석은 Ca<sup>+</sup> 함량을 습식 방법으로 측정하였다. 이 때 상등원수의 pH는 10.57, Ca<sup>+</sup> 농도는 60.12 ppm 이다.

전해 시간 (h)	pH (-)	pH(+)	Ca <sup>+</sup> (-)	Ca <sup>+</sup> (+)
1	11.23	9.82	-	48.1
2	11.43	9.41	-	41.7
3	11.38	9.3	76.95	35.2

이러한 결과로 보아 CMP 폐수 처리 상등수의 이온 제거 방법으로는 매우 비효율적이라 판단된다.

#### (라) Zeolite의 사용

제올라이트는 신생대 3기층의 화산재가 속성작용을 받아 생성된 미세한 다공질로 물리적 흡착력(질소, 인산가리 등 각 90 - 95%)과 화학적 양이온 치환 작용(70 - 140 meq/100g)이 뛰어나 수분 외 다른 물질, gas등을 20배까지 흡수 흡착하여 보관하였다가 서서히 배출하는 능력이 있어 이를 이용하여 다양한 용도로 많이 개발되어 사용한다.

이러한 화학적 치환작용을 이용하여 CMP 폐수처리 상등수의 양이온을 제거하는데 이용하여 보았다. 실험에 사용된 Zeolite는 molecular sieve 13X , #20 mesh size의 bead 형태이다.

#### ① 처리예 1

상등수 1ℓ에 13X 5g을 넣고 jar test에서 완속교반(100 rpm)을 1시간 실시하였다. 처리수의 pH가 올라간 것은 Zeolite의 치환작용으로 Na 이온이 용출된 것이다.

	pH	Ca <sup>+</sup>
상등수	10.6	64.13
처리수	10.73	24

#### ② 처리예 2

상등수 1ℓ에 13X 10g을 D.I water로 여러번 세척한 후 jar test에서 완속교반(100 rpm)시켰다.

그리고 상등수를 아무 것도 첨가하지 않고 jar test에서 완속교반 시켰더니 1시간 후 흰색의 침전이 생겼다. 계속 3시간 완속교반 후 1시간 정치한 뒤 탁도와 Ca<sup>+</sup> 측정하였다.

(1차)

	pH	Ca <sup>+</sup>
상등수	10.6	58.5
1시간	10.94	17.23
2시간	-	8.02
3시간	10.96	2.4

\* Zeolite는 test 후 D.I water로 세척 후 보관하여 다음 test에 계속 사용함.

상등원수 탁도 : 1.8  
 3시간 완속교반 후 탁도 : 0.7  
 3시간 완속교반 후 Ca<sup>+</sup> : 57.3

그러므로 앞서서도 설명하였듯이 상등수의 미세 부유입자들은 실리카의 미세 입자들이 완전히 플러적으로 침강되지 못하고 부유되는데 이것은 플러를 형성한 뒤 완속교반 시간을 오래 하면 미세 입자들은 많이 제거가 된다.

(2차)

	pH	Ca <sup>+</sup>
상등수	10.58	68.94
1시간	10.75	23.2
2시간	10.85	6.0
3시간	10.85	0.8

(3차)

	pH	Ca <sup>+</sup>
상등수	10.53	55.3
1시간	10.64	20.84
2시간	10.67	7.62
3시간	10.69	1.2



## 2 절 중금속 폐수의 정화 처리

### 1. 산화철을 이용한 응집/침전에 의한 구리 이온 제거

#### 가. 서론

기존의 금속성 폐수 처리 방법은 염기 상태의 pH에서 금속이온을 hydroxide 형태로 침전시키고, 이 침전물을 간단히 침강 분리시켜 제거하거나 필요에 따라 여과하여 제거하는 식이었다. 그런데 이런 hydroxide 형태로의 침전 제거 방법은, 침전물의 입자가 너무 작아 여과에 문제가 있고, metal-hydroxide의 용해도가 높아서 처리수 중에 잉여 금속이온이 존재하게 된다. 흔히 좋은 응집제로 알려져 있는 산화철은  $Fe(OH)_3$  형태로 침전 될 때 용액 중에 있는 금속 이온이 무정형의  $Fe(OH)_3$ 에 포함되어 함께 침전하게 된다<sup>8,9)</sup>.

본 연구에서는  $FeCl_3$ 를 응집제로 사용하여, pH 조절에 의한  $Fe(OH)_3$  형태로의 침전을 통해 인공 폐수 중에 있는 구리이온을 공침의 방법으로 제거하였다. 폐수에 포함된 구리이온을 연속적으로 제거하기 위해, 연속 공정에서 필요한 여러 가지 data, 즉  $FeCl_3$ 의 투입량, 적정 pH, 체류 시간 등을 알아보기 위해 실험조건을 달리 하며 Jar test를 실시하였다. 또, Jar test 실험결과를 기초로 하여 석회석 포기탑과 침전/여과조를 이용한 연속공정을 개발하여 구리이온의 연속적인 제거실험도 실시하였다.

#### 나. 실험 방법

##### (1) 회분식 실험

구리 인공 폐수는 1000 ppm 구리 표준 용액(Kanto, Japan)을 3차 증류수로 희석하여 10 ppm 용액으로 만들어 사용하였다. 응집제는 97%  $FeCl_3$ (Aldrich, USA) 0.8983g을 100 ml volumetric flask에 3차 증류수로 녹여 3000 ppm 용액으로 만들어 사용하였다. 1N NaOH 용액을 사용하여 수용액의 pH를 조절하였다.

폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리이온제거 효과를 알아보기 위해 구리 10 ppm 인공폐수를 600 ml Pyrex beaker에 각각 300ml 씩 넣은 다음 각각의 원수에  $Fe^{3+}$ 를 100ppm씩 넣고 pH를 각각 5.0~12.0으로 조절한 뒤 Jar-Tester에서

150rpm으로 1분간 급속교반 하고, 다시 70 rpm으로 완속교반한 뒤 filter paper (Advantec Toyo #2, Japan)로 여과하여서 샘플링 하였다. 각 sample을 10배 희석한 뒤 sample에 포함되어있는 구리의 농도를 측정하였고, 저 농도의 샘플은 희석하지 않고 샘플링한 샘플 그대로 분석하였다. 투입한 산화철의 완전한 응집이 일어나 수용액상에 철 이온이 남아있지 않음을 확인하기 위해 샘플 분석시 구리이온과 함께 철이온도 분석을 실시하였다. 또한  $Fe^{3+}$  50 ppm, 25 ppm을 폐수에 투입하여 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

교반 시간에 대한 구리이온제거 효과를 알아보기 위해 10 ppm 구리 폐수에  $Fe^{3+}$  25, 50, 100 ppm을 각각 투입한 후 pH를 7.5로 조절한 뒤 70 rpm으로 교반하였다. 교반 시작 1분, 5분, 10분, 20분, 30분 후에 각각 샘플링 하여서 분석하였다.

모든 실험은 상온에서 실시하였다.

## (2) 연속 공정 실험

구리 이온의 농도를 10 ppm으로 하여 제조한 인공폐수를 원수로 사용하였고, 응집제는 97%  $FeCl_3$ (Aldrich)를 3차 증류수로 녹여 3000 ppm 용액으로 만들어 사용하였다.

10 ppm의 구리 원수에 응집제를 50 ppm 투입하고 충분히 혼합한 뒤, 반응 부피가 1.75 l 인 원통형 폭기조에 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200g이 충전된 석회석 포기탑에 air와 함께 상향식으로 공급하였다. 석회석탑에 공급되는 폐수와 air의 유속은 각각 50 ml/min 과 50 l/min 의 속도로 일정하게 유지하였다.

석회석탑을 통과한 처리수를 침전조에서 일정 시간 체류시켜 석회석탑에서 형성된 플럭의 성장 및 자연침강을 유도하였고, 자연 침강이 이루어진 상층물을 침전조 내부에 설치되어있는 stainless steel membrane에 의해 여과하여 최종 처리수를 얻었고 일정량을 채취하여 분석하였다. Stainless steel membrane에 걸리는 부하를 방지하기 위해 내부 진공 압력이 -5 cmHg 에 이르렀을 때 역세척을 실시하였다.

또한 형성된 플럭과 처리수의 고/액 분리에 대한 stainless steel membrane의 기공크기의 효과를 알아보기 위해 membrane 기공크기를 1000, 1450 그리고 2000 매쉬 크기로 변화시켜 가면서 실험을 실시하였다. Stainless steel membrane cartridge는 mesh number 1000, 1450, 2000의 기공크기를 지닌 stainless steel 그물망을 사용하여 기공크기 별로 각각 제조하였다.

다. 분석 방법

수용액 중의 구리 이온과 철 이온은 Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi Z-8200, 일본)를 이용하여 분석하였다. 또 M250 pH Meter(CORNING, 미국)를 사용하여 채취된 모든 시료의 pH를 측정하였다.

## 라. 결과 및 토론

### (1) 회분식 실험

(가) 폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리 이온 제거 효과

폐수에 투입되는 응집제의 양과 pH에 따른 구리 이온 제거 효과를 알아보기 위한 실험의 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 또한 투입한 산화철의 잔류 여부를 알아본 실험의 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 100 ppm Fe<sup>3+</sup> 첨가시 플러키 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 7.0이상부터 관찰되었고, 분석결과는 pH 6.0부터 기준치 (Cu 3.0 ppm)이하이고, pH 7.0이상부터는 구리이온이 거의 측정되지 않았다. pH 6.0에서는 첨가한 철이 완전히 제거되지 않은 것과 플러키의 형성이 이루어지지 않은

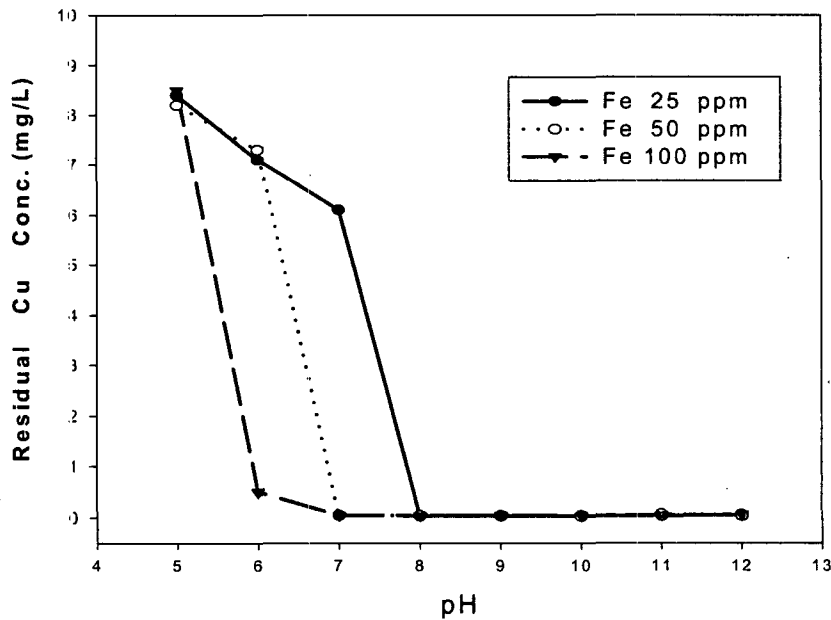


Fig. 9. The effects of pH and Fe<sup>3+</sup> dose on Cu removal.

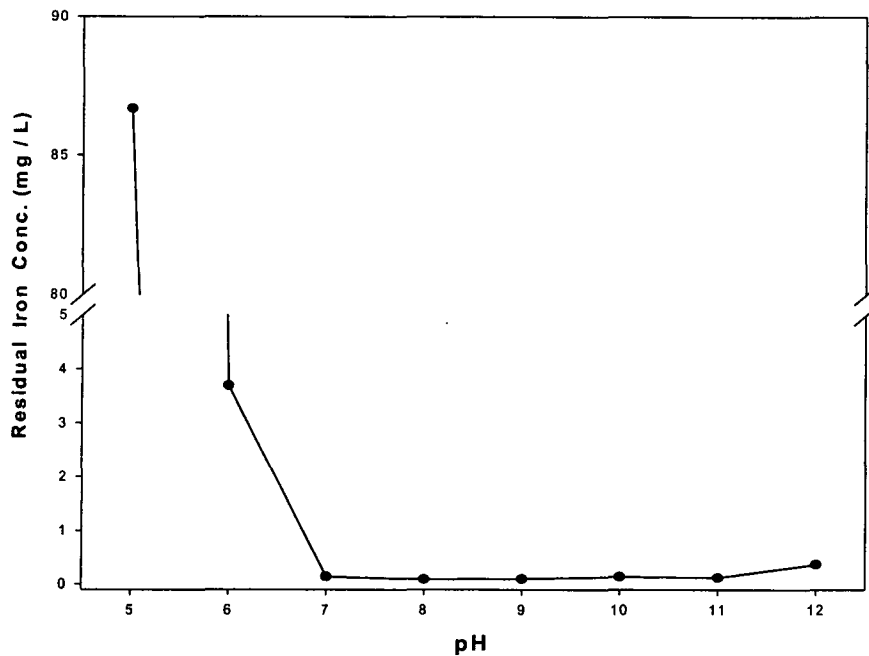


Fig. 10. Residual Iron Conc. in treated water. ( $\text{Fe}^{3+}$  100ppm addition)

것, 구리의 농도가 pH 7.0에서 보다 높은 것으로 볼 때 pH 7.0이상에서 철이 완전히  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  의 형태로 플러크를 형성하여 구리와 공침하는 것으로 사료된다. 또 50 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  첨가시는 플러크가 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 7.0이상부터 관찰되나 첨가한 철이 완전히 침전제거 되지는 않았다. 철을 100 ppm 첨가하였을 때 보다 50 ppm 첨가하였을 때가 플러크가 더 높은 pH에서 형성되고 구리 제거 효과도 더 높은 pH에서 나타났다. pH 11.0과 pH 12.0에서는 형성된 플러크가 침강 후 상층 물이 약간 붉은빛을 띄는데 철이  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  에서  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  로 소량 다시 녹아난 것으로 사료된다. 25 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  첨가시는 플러크가 형성되어 깨끗하게 침전되는 현상은 pH 8.0이상부터 관찰되었고, 분석결과는 pH 8.0 이상부터 구리가 거의 측정되지 않았다. 철을 50 ppm 첨가하였을 때 보다 25 ppm 첨가하였을 때가 플러크가 더 높은 pH에서 형성되고 구리 제거 효과도 더 높은 pH에서 나타났다. 플러크의 침강성은 모두 좋았다. 50 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  첨가시와 마찬가지로 pH 11.0과 pH 12.0에서는 플러크 침강 후 상층 물이 약간 붉은빛을 띄는데 철이  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  에서  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  로 소량 다시 녹아난 것으로 사료된다. 주입되는 산화철의 농도가 낮아질수록 플러크가 형성되는 pH

가 증가하였다.

어느 정도 이상의 pH(pH 7.0)가 되면  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  의 형태로 거의 다 침전을 이루지만 구리이온제거 효과는 pH가 더 증가해야지 좋아진다. pH가 상승함에 따라 구리이온들이  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  로 되고 이것들은 투입한 산화철이  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  의 형태로 침전될 때 무정형의  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  의 형태의 침전물에 둘러 싸여 함께 침전되는 것으로 사료된다. 즉 투입되는 산화철의 양이 많을 때는 형성되는 플럭의 그물구조가 많아서 구리가 이온상태 이더라도 잘 둘러싸여 공침이 되지만, 투입되는 산화철의 양이 줄어들수록 형성되는 플럭의 그물구조가 적어 구리이온의 공침은 줄어들고,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  가 형성된 다음 공침되는 것으로 사료된다. 또한 투입되는 산화철의 농도가 낮아지면 철이  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  의 형태로 완전히 침전되는 것이 아니라  $\text{OH}^-$ 기가 더 붙어 이온상태로 다시 전환되어 공침성이 떨어지는 것으로 사료된다.

## (2) 연속 공정 실험

### (가) 연속 공정 운전 시간에 따른 pH와 처리수의 농도 변화

Jar test 실험결과를 기초로 하여 석회석 포기탑과 침전/여과조를 이용한 연속공정을 개발하여 구리이온의 연속적인 제거를 실시하였다. 10 ppm의 구리 원수와 50 ppm의 염화 제2철 응집제를 7~10 매쉬 크기의 석회석 1,200 g이 충전된 석회석 포기탑에 상향식으로 50 ml/min의 속도로 공급해주면서 동시에 석회석과 원수와외 효과적인 혼합을 위해 air를 50 l/min의 속도로 공급해 주었다. 원수의 석회석탑에서의 체류시간은 35분, 침전조에서의 체류시간은 80분으로 나타났다. 최종 처리수 분리를 위해 침전조 내부에 설치된 stainless steel membrane cartridge는 2000 매쉬 크기의 pore size를 가지는 것으로 사용하였다. 이러한 조건 하에서 실시된 연속공정의 장기운전 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

### (나) 교반 시간에 대한 구리 이온 제거 효과

교반 시간에 대한 구리 이온 제거 효과를 알아보기 위한 실험의 결과는 Fig.11에 나타내었다. 각각의 구리 이온 폐수에 산화철 응집제를 투입하고 pH를 조절한 후 교반을 시작하면, 응집에 필요한 적정 pH만 맞춰지면 교반 직후 산화철의 플럭이 형성되어 구리이온과 함께 공침하는 것으로 나타났다. 즉 교반 시간에 대한 구리이온의 제거 효과는 교반 시간이 아니라 교반 전에 투입되는 산화철 응집제의 양과 pH 조절에 영향을 받는 것으로 사료된다.

석회석탑 내부에 충전된 석회석에 의한 원수의 pH 상승이 짧은 시간 내에 매우

효과적으로 이루어졌고, pH 7.55정도에서 장기간 계속 유지되는 것으로 나타났다.

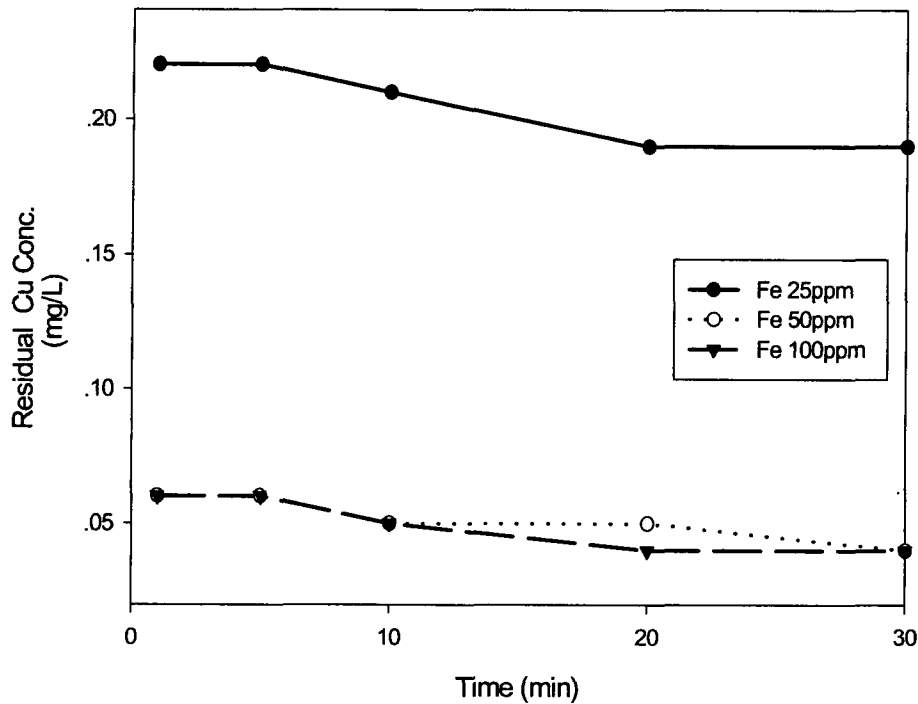


Fig. 11. The effects of time on Cu removal. (pH 7.5)

석회석탑 운전 초기에는 석회석탑 내부의 원수의 pH 값이 계속 상승하다가 시간이 지남에 따라 형성된 응집제와 원수의 플럭 및 침전물이 석회석 표면에 누적되면서 석회석과 원수와의 접촉면적이 줄어들어 pH 값 증가가 더 이상 일어나지 않으나, air의 공급에 따른 교반 효과에 의해 석회석 입자 표면에 누적되는 침전물의 양과 제거되는 침전물의 양이 평형을 유지하여 정상 상태에 도달하게 되면서 석회석탑 내부의 오염수 pH가 장시간 일정하게 유지되는 것으로 사료된다. 석회석탑 내부의 pH 조건이 일정하게 유지됨으로 인해,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  형성 및 무정형의  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  플럭 내부에 둘러싸인 구리 이온의 공침효과도 장시간 동안 지속되는 것으로 나타났다. 따라서 원수중에 포함되어 있던 구리와 응집제로 투입한 산화철이 모두 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다(Fig. 12). 또한 Fig. 12에서 알 수 있듯이 철분농도와 구

리농도가 같은 패턴으로 증감을 하므로 철분의 응집, 분리가 완전히 일어난다 면 구리이온의 공침도 완전히 이루어진다고 볼 수 있을 것으로 사료된다.

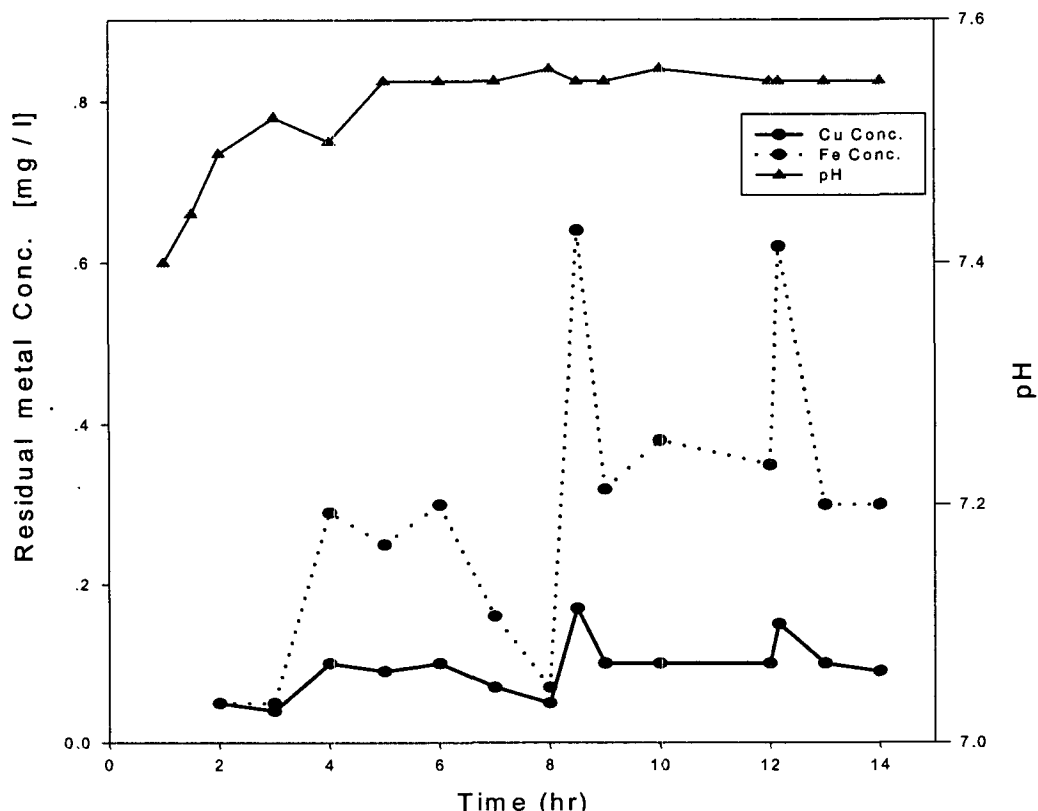


Fig. 12. Residual Cu and Fe concentration and pH profiles

(나) Stainless steel membrane pore size 변화에 따른 처리수의 농도 변화

형성된 플럭과 처리수의 효과적인 분리에 있어서 stainless steel membrane의 pore size의 효과를 알아보기 위해 침전조 내부에 설치되어있는 stainless steel membrane cartridge의 pore size를 1000, 1450, 그리고 2000 매쉬 크기로 변화시켜서 연속공정을 수행하였다. Fig. 13에 그 결과를 보였다.

1000 매쉬 크기의 pore size를 가진 stainless steel membrane을 사용하였을 경우에는 처리수 중의 구리 농도가 높게 나타났는데, 이것은 형성된 플럭들 중에 그 크기가 membrane의 pore size에 비해 작은 플럭들이 membrane pore를 통해 유출되어 처리수의 농도 증가로 나타나는 것으로 사료된다.

이것에 비해 1450과 2000 매쉬 크기의 pore size를 가진 stainless steel membrane을 사용하였을 경우에는 형성된 플럭 중에서 미세 플럭까지 모두 효과적으로 분리되는 것으로 나타났다. 미소한 차이지만 1450 매쉬 크기의 pore size를 가지는 membrane 보다 2000 매쉬 크기의 pore size를 가지는 membrane에 의해 더 미세한 플럭까지 분리될 수 있었고, 그 결과로 처리수중에 더 낮은 구리 농도로 나타났다.

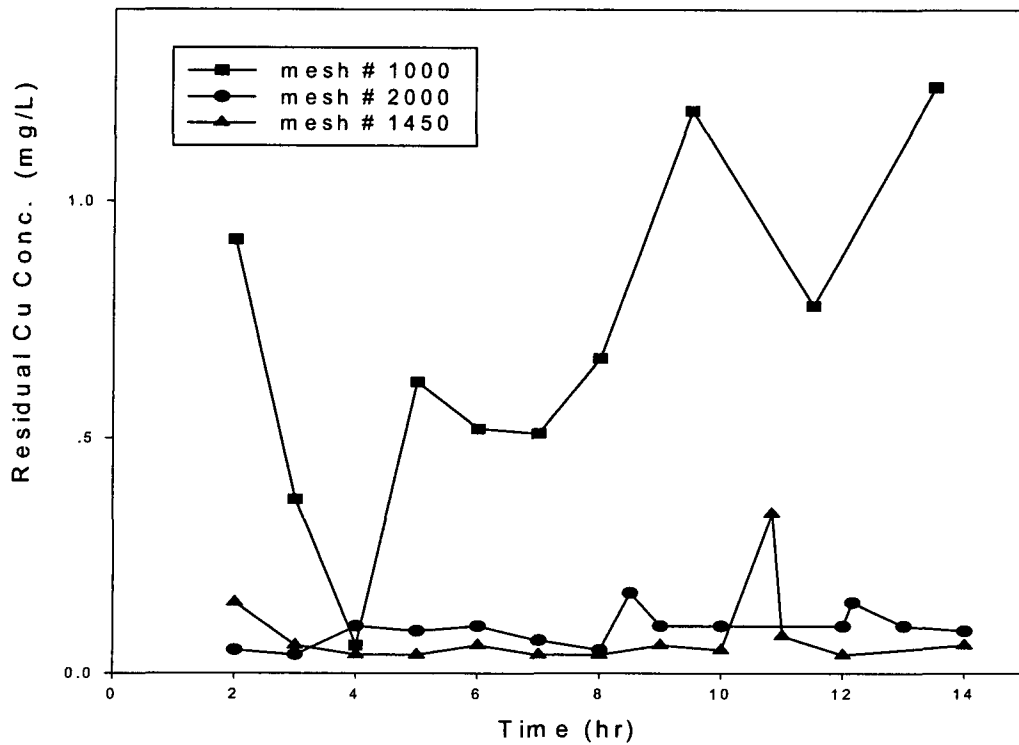


Fig. 13. Residual Cu conc. filtered with various mesh sizes of the membrane.

## 2. 도금 폐액에서 2가 철의 산화에 의한 6가 크롬의 환원 및 제거

### 가. 서론

도금 폐수 중에 함유되어 있는 구리, 철, 니켈, 아연 등의 처리는 일반적으로 폐수를 알칼리화 하여 금속 수산화물로 침전시켜 제거하는 방법으로 수행된다. 그러



나 6가 크롬은 크롬산 이온으로 녹아 있기 때문에 알칼리화 해도 금속 수산화물로 침전되지 않으며 또한 3가의 크롬보다 독성이 강하다. 크롬 이온과 반응하여 불용성의 침전을 만드는 것은 바륨, 납, 은 등이 있으나 모두 고가이므로 폐수 처리용으로는 부적당하다.

6가 크롬의 제거는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 다음, 알칼리화 하여 수산화 크롬으로 침전시키는 것이 가장 좋은 방법으로 알려져 있다. 6가 크롬의 환원에 널리 사용되고 있는 환원제로는 황산 제 1철과 아황산 가스가 있다<sup>10)</sup>.

본 연구에서 처리 목적 폐수로 사용된 크롬 오염수는 크롬 도금 공장에서 나오는 강산성의 고농도 크롬 폐액이다. 따라서 본 연구에서는 강산성의 상태에서 급격히 빠른 속도로 크롬을 환원시키는 황산 제 1철을 환원제로 사용하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로의 환원을 시도하였고 환원된 크롬의 침전 및 제거와 투입한 황산 제 1철의 산화 및 침전/제거도 함께 실시하였다.

#### 나. 실험 방법

실험에 사용된 원수는 대전에 소재한 ○○도금 공장에서 유출되는 크롬 도금 공정 폐액이다. 원수의 조성은 크롬이 1360 ppm 이었고, 다른 중금속은 전혀 포함되어 있지 않았다. 원수의 pH는 2.8로 나타났다.

우선 원수 중에 포함된 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 원수 150 ml가 담긴 300 ml Pyrex beaker에 황산 제1철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Junsei, 일본))을 Cr에 대해 Fe의 양론비로 3배수만큼 넣고 10분간 급속 교반을 하였다. 3가로 환원된 크롬과 3가로 산화된 철분을 알칼리화 하여 침전시키기 위해 교반 후 1 N NaOH 용액을 첨가하여 pH를 7.0, 7.5, 8.0, 8.5 로 조절하고 정치하였다. 60분간 정치 후 상등액을 filter paper(Whatman Quality # 2, 영국)로 여과시켜서 시료를 채취하여 분석하였다.

또한 정치시간에 따른 크롬과 철분 침전물의 슬러지 볼륨 변화도 함께 관찰하였다. 이때 크롬의 환원은 앞의 경우와 동일한 방법으로 실시하였으며, 크롬의 환원반응 후 1N NaOH 용액으로 환원된 크롬 폐수의 pH를 7.5로 적정 시키고 정치하였다.

모든 실험은 상온에서 실시되었다.

#### 다. 분석 방법

채취된 시료 중에 포함되어 있는 크롬과 철분은 Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi Z-8200, 일본)를 이용하여 분석하였다. 또한 M250 pH Meter (CORNING, 미국)를 사용하여 채취된 모든 시료의 pH를 측정하였다.

## 라. 결과 및 토론

### (1) pH 변화에 따른 Cr 과 Fe의 제거 효과

폐수에 포함되어 있는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키기 위해 폐수에 일정량의 황산 제 1철을 투입하였다. 투입된 황산 제 1철의 양은 양론식의 계산에 의해 결정되었는데, 식(1)에서 알 수 있듯이 크롬 1 mole의 환원을 위해서는 3 mole의 철이 필요하다. 따라서 본 연구에서 사용된 폐수에 포함된 크롬을 환원시키기 위해 78.5 mM의 철을 투입하였고, 황산 제 1철을 사용하였다. 크롬의 환원 후 pH에 따른 크롬의 제거 효과를 살펴보고 투입한 철의 침전 및 제거도 살펴보았다(Fig. 14). 생성된 크롬과 철 플럭의 침전 현상은 pH 7.0 이상에서 모두 뚜렷이 나타났고 상층의 처리수도 깨끗이 맑았으나, 처리수중에 존재하는 크롬과 철의 농도는 pH 8.0 이상에서 다소 증가하였다. 그러나 이 경우에서도 크롬과 철분 모두 각각의 배출 허용 기준치(Cr : 2.0 mg/l, Fe : 10 mg/l)<sup>7)</sup>를 만족 시켰다. pH 7.5가 크롬 및 철분의 침전, 제거에 가장 적절한 pH값으로 나타났고, pH 8.0 이상에서는 크롬과 철분이  $Me(OH)_3$  에서  $Me(OH)_6^{3-}$  형태로 미량이 다시 녹아나기 때문에 처리수 중에 잔여 금속 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

### (2) 침강 시간에 따른 크롬과 철분의 슬러지 부피 변화

침전된 크롬과 철분의 슬러지 부피 변화를 침강 시간에 따라 살펴보았고 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 정지 10분 후에는 슬러지 볼륨이 전체 처리 폐수에 대해 무려 60% 이상이었으나 정지 시간이 경과함에 따라 점점 감소하여 정지 60분 후에는 33%의 슬러지 볼륨을 나타냈다. 정지 3시간 후에는 슬러지 볼륨이 27%까지 줄었으나 정지 60분 후부터는 슬러지 볼륨의 감소가 현저히 나타나지는 않았다. 따라서 침전조에서 침강 시간은 1시간이 적당한 것으로 생각된다.

2가 철을 이용한 크롬의 환원 및 alkalilation에 의한 크롬의 침전 제거를 실제 공정에 적용하기 위해서는 처리수의 부피에 30%나 달하는 슬러지를 압축화시킬 수 있는 실험이 더 수행되어야 한다. 본 실험실에서는 이를 위해 침전조를 이용한 새로운 공정 조건을 확립하기 위한 실험을 진행하고 있다.

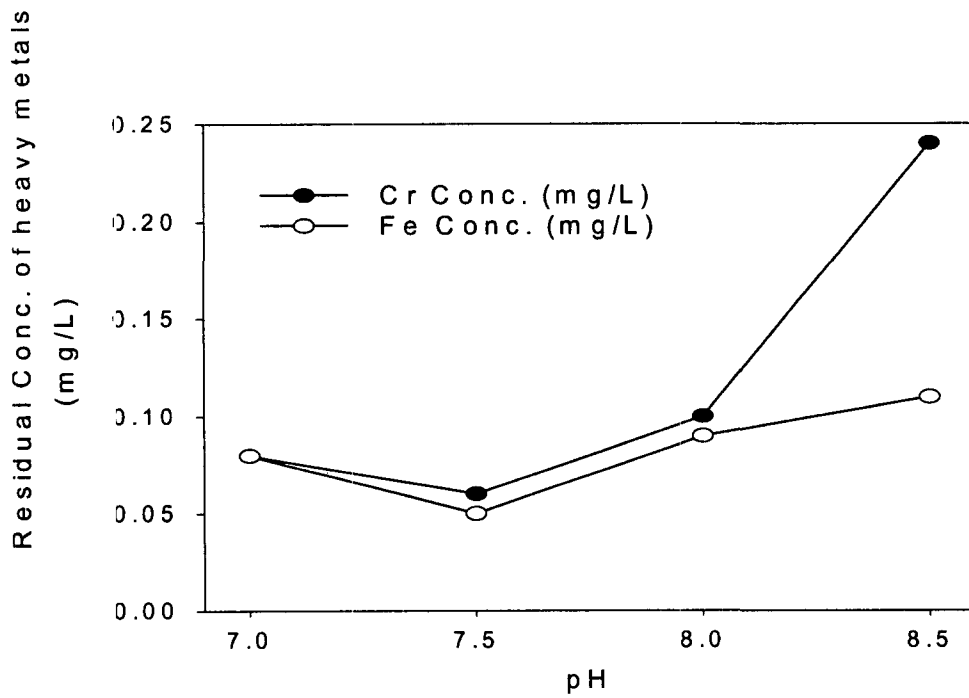


Fig. 14. Cr and Fe removal on the variation of pH.

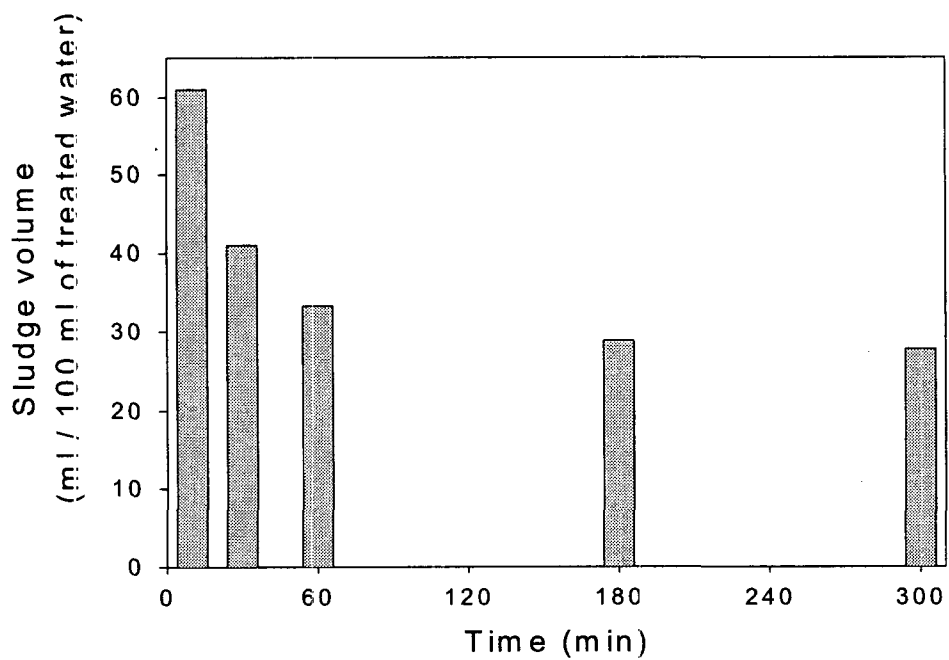


Fig. 15. Sludge volume profile on the settling time.

### 3 절 Nitrate 폐수의 정화 처리

#### 1. 연구 배경

산업의 고도화와 인구의 증가 및 생활수준의 향상으로 용수의 수요가 급증하고 있으며, 이로 인한 지표수의 부족과 오염의 가속화가 초래되고 있어 이에 대처하기 위한 수단으로 국내에서는 먹는 물 및 농업, 공업, 생활 용수의 상당부분의 수요에 지하수를 활용코자 하는 노력과 함께 지하수내의 오염과 오염물질에 대해서 많은 관심을 갖기 시작하였다.

지하수에 주로 오염되어 있는 물질로는 Nitrogen compounds, Mn, Fe, Zn, Sulfate 등의 무기산 및 금속염, Cd, Cu, Pb 등의 중금속 그리고 Trichloroethylene (TCE), Volatile Organic Compounds(VOC) 등의 유기합성물질이 있다. 이들 지하수 오염물질 중에서도 일반 오염물질로 가장 광범위하게 오염이 되어 있는 물질은 질산이온( $\text{NO}_3^-$ )인 것으로 알려져 있다. 그러나 질산이온( $\text{NO}_3^-$ )으로 오염된 물을 음용수로 사용하게 되는 경우 일반적으로 유아에게 치명적인 '청색증'이라는 질병을 야기 할 수 있으며 glucose-phosphate-dehydrogenase가 결핍된 어른의 경우에도 청색증이 발병할 수 있다. 또한 성인은 인체에서  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NO}_2^-$ 로 바뀌면서 Amino와 반응하여 발암성의 N-nitroso 화합물을 생성시켜 위염 혹은 위암을 유발 할 수 있다. 이러한 이유로 미국, 유럽, 우리나라 등에서는 질산이온( $\text{NO}_3^-$ )의 허용농도를 각각 44.26, 50, 44.28 mg/L 이하로 각각 규제하고 있다. 따라서 우리나라에서 광범위하게 관측되고 있는 질산이온에 오염된 지하수를 음용수로 사용코자 하는 경우에는 질산이온의 농도를 상기 규제치 이하로 낮추어야 한다.

본 연구에서는 지하수, 오수 또는 폐수에 존재하는 질산이온, 황산이온, 염산이온, 인산이온 등의 음이온들을 알루미늄 시멘트와 생석회 또는 소석회와 불용성 착염으로 반응시키는 과정에 있어 착염화 반응효율을 획기적으로 향상시키고 원료 사용량을 대폭 저감케하기 위하여 착염화 반응조에 전기장을 이용하는 새로운 음이온 화학침전법과 이를 이용한 음이온 제거 연속공정 방법을 개발하고자 하였다.

주로 사용된 알루미늄 시멘트는 물에 교반시키면 시멘트 입자는 각각 독립적으로 분산되지 않고 수개내지 수십개의 입자끼리 응집하여 존재한다. 이러한 수화반응은 시차열량계, NMR, XRD, SEM등을 사용하여 확인될 수 있다. 30℃이하에서는 40%의 수화도를 70℃이상에서는 100%의 수화도를 나타낸다. 그 사이의 온도에서는 점

진적인 이전(transition)을 나타낸다. 낮은 온도에 있어서는 분출된 육각상수화물과 알루미나 gel등으로 잔존 CA가 보존되지 않는다. 물이 많은 습윤 저장 하에서는 육각 침상이 습도가 감소하면 선상 CAH<sub>10</sub>이 반상 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>와 함께 나타나며 실온에서 생성된 낮은 밀도의 수화물은 보다 치밀한 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>로 전이되며 온도가 최소치로 역전됨에 따라 알루미나 수화물이 생긴다(W.Wolek et al, 1982). 수화물의 형태는 파괴현상에 영향을 미치며 CAH<sub>10</sub> 단독 수화물일 때보다 두가지 형태의 수화물이 혼합되어 있을 때 파괴강도가 더 크다(J.J. Beaudoin, 1982).

Calcium aluminate의 일반적인 수화반응은 단독으로 물과 반응하여 CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>등과 AH<sub>3</sub>를 생성하는 것이지만 여기에 SO<sub>3</sub>가 존재할 때에는 ettringite와 monosulfate가 생성되게 된다. 초속경 시멘트에서는 물과의 혼합직후에 calcium aluminate, alite와 무수석고가 즉각 용해하기 시작하여 calcium aluminate, alite의 용해에 의해 생성한 수산화칼슘과 반응하여 매우 빠른 시간에 calcium aluminate수화물을 생성하기 시작한다.

## 2. 실험 방법

알루미나 시멘트와 생석회, 소석회 등의 칼슘화합물과 음이온에 의한 착염화 반응은 물분자에 의한 수화반응과 경쟁관계에 있는 것으로 알려져 있다. 즉 알루미나 시멘트의 구조에 있어 반응이 가능한 자리를 음이온과 물분자가 경합적으로 차지하여 반응하게 되는 것이므로 만약 이 경쟁에서 물분자의 반응이 상대적으로 우세하게 되면 음이온에 의한 착염화 반응의 효율은 결과적으로 낮아지게 된다. 따라서 음이온의 착염화 반응효율을 높이기 위해서는 물분자와의 경합반응에서 상대적인 우위를 점할 수 있도록 음이온의 활동도를 적정수준으로 향상시킬 필요가 있다. 결국 본 발명이 해결하고자하는 기술적 과제는 음이온의 활동도만을 선택적으로 적정수준 향상시켜 음이온 착염화 반응의 효율을 높일 수 있는 기술적 방법의 고안이라고 요약 할 수 있다.

## 3. 실험방법 및 내용

### 가. 회분식 실험

인공적인 질산이온 오염수는 1000mL 플라스크에 60중량% HNO<sub>3</sub>를(Yakuri pure

chemicals co., 일본) 증류수(Distilled water)에 희석하는 방법으로 제조하였으며 화학적 침전제로는 CaO(Junsei Chemical co., 일본) 또는 Ca(OH)<sub>2</sub> (Yakuri pure chemicals co., 일본)와 알루미나 시멘트(UAC 50, 유니온 시멘트사, 한국)를 각각의 양을 바꿔가면서 반응기에 넣고 일정시간 교반하면서 침전반응을 수행하였다. 전기장을 이용한 실험은 위와 같은 조건에서 백금도금 티타늄 electrode를 사용하여 반응기에 전기장을 걸어준 상태에서 전류와 전압을 바꿔가면서 반응 시켰다. 백금도금 티타늄 electrode는 전기 화학적으로 내식성, 내화학성이 우수하기 때문에 electrode로 사용하였다. 교반 속도는 Magnetic stirrer를 사용하여 1000rpm이상으로 유지하였고, 반응기의 온도는 25°C±1°C로 일정하게 유지한 상태에서 실험을 수행하였다. 시간에 따라 시료를 채취하여 여과지(Advantec Toyo no. 2, 일본)로 거른 후 질산이온 농도와 침전물을 분석하였다.

#### 나. 단일 연속 반응조 실험

연속 반응의 공정 실험 장치는 Fig.16의 그림과 같이 반응조 및 침전조로 구성되어 있다. 반응기로는 유체 체류 용량 750ml의 원통형 Pyrex유리 반응기를 사용하였으며, Electrode는 회분식 실험에서와 같은 재질을 사용하였다. 침전조의 유체 체류용량은 1400ml로 유지함으로써 침전물이 충분히 침전될 수 있도록 하였다. 반응기의 온도는 25°C±1°C를 유지하였으며, 전류밀도 0.5mA/cm<sup>2</sup>, 반응조의 교반속도는 1000rpm이상의 급속교반 상태를 유지하였다. 인공 오염수와 UAC, Ca(OH)<sub>2</sub>는 수용액 상태로 희석한 후 펌프를 이용하여 UAC와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양을 바꿔가며 실험을 하였고, 또한 UAC와 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양은 고정된 상태에서 유량을 변화시켜 실험을 수행하였다.

#### 다. 분석방법

질산이온의 농도 분석은 Ion Chromatography(Waters 432, Young Lin)를 이용하여 측정하였고, 침전물의 구조와 형태는 XRD(X-ray diffractometry, Rigaku S/MAX-E)와 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4200)을 이용하여 분석하였으며, pH는 pH Meter(Microprocessor, Hanna Instruments)를 이용하여 측정하였다.

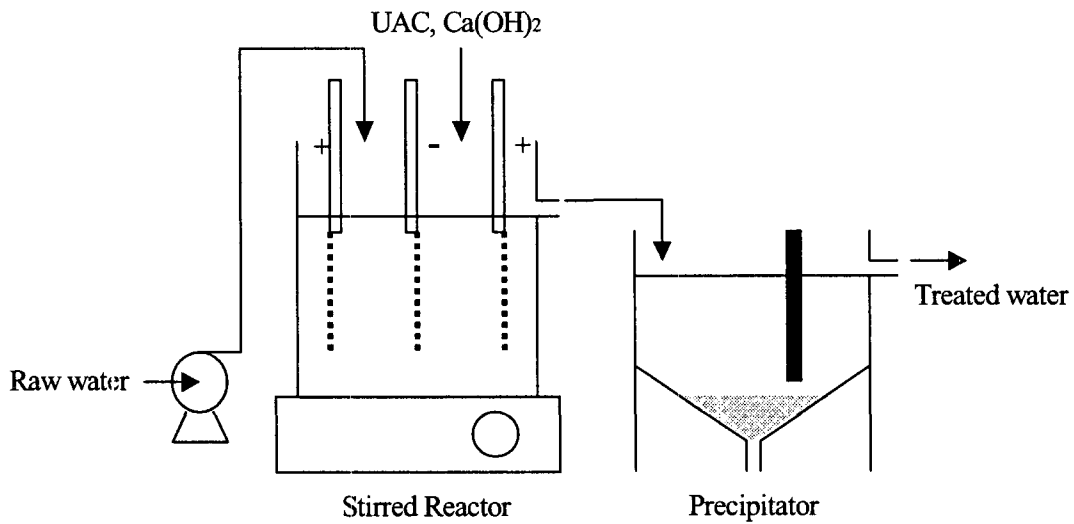


Fig. 16. Schematic diagram of a continuous process

#### 4. 결과 및 고찰

##### 가. 착염형성 반응물의 적정 투입량

문헌에 의하면<sup>6)</sup> UAC50과 CaO를 질산 이온과의 calcium-nitro-aluminate 착염 반응물로 사용하는 경우 최적 투입 질량비는 2.5인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 CaO대신 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하여 질산이온 제거시간과 제거효율에 미치는 영향을 알아보고 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 최적 투입 질량비를 측정하기 위한 실험을 수행하였다.

Table 7과 같이, 1000ml 플라스크 4개에 질산이온농도 1000ppm의 인공오염수 500ml씩을 넣고, UAC50 1.75g과 Ca(OH)<sub>2</sub>를 각각 0.6g, 0.7g, 0.8g, 0.9g 투입하여 1000rpm이상의 교반속도를 유지하며 1시간 반응시킨 후 샘플을 채취하였다. 반응 후의 잔여 질산이온 농도는 Fig.17에 보이는 바와 같이 UAC 1.75g을 사용하는 경우 Ca(OH)<sub>2</sub>를 0.8g투입했을 때 가장 좋은 질산이온 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig.18은 Fig.17의 실험에서와 같은 방법의 실험에 있어 Ca(OH)<sub>2</sub>를 0.8g으로 고정하고 UAC50의 투입량을 각각 1.25g, 1.5g, 1.75g, 2.0g으로 변화시킬 때의 질산제거율을 보여주는 것이다. Fig.18에서 볼 수 있는 바와 같이 Ca(OH)<sub>2</sub>가 0.8g투입되는 경우 UAC50의 적정투입량은 1.75g이라고 할 수 있다. 문헌에 의하면<sup>6)</sup> 인공

질산오염수의 농도가 변하는 경우 UAC50과 CaO 최적 투입량은 달라지지만 UAC50과 CaO의 최적 투입비율은 일정한 것으로 보고되었다. 따라서 Fig. 17 및 Fig. 18의 방법에 의해서 결정된 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 최적투입 질량비는 오염수의 질산농도에 관계없이 2.19라고 할 수 있다.

Table 7. Chemical composition of UAC50

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Total(%)
UAC-50	54.9	36.0	4.5	1.2	3.1	99.7

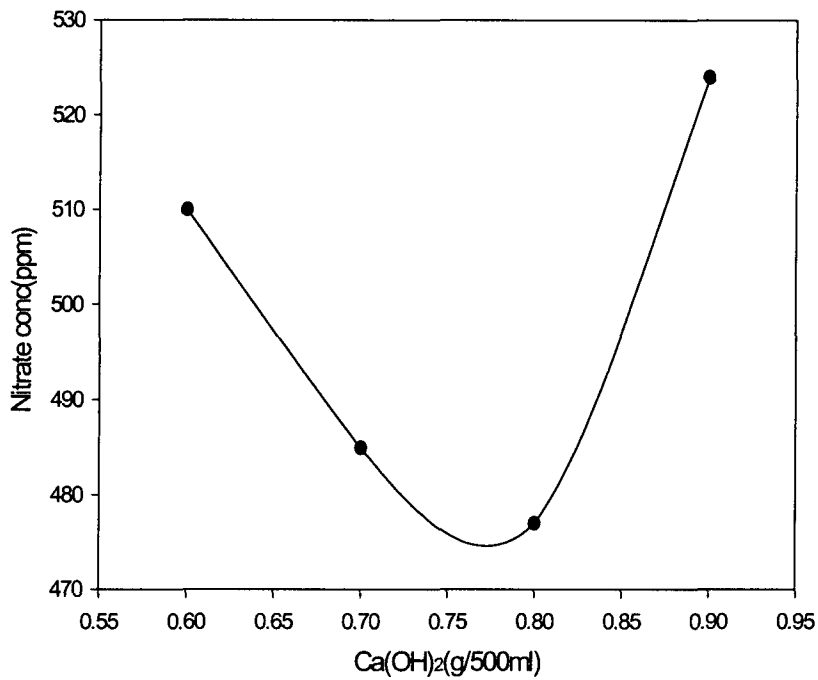


Fig. 17. Residual nitrate concentration with varying quantities of Ca(OH)<sub>2</sub> with UAC50 of 1.75g/500ml



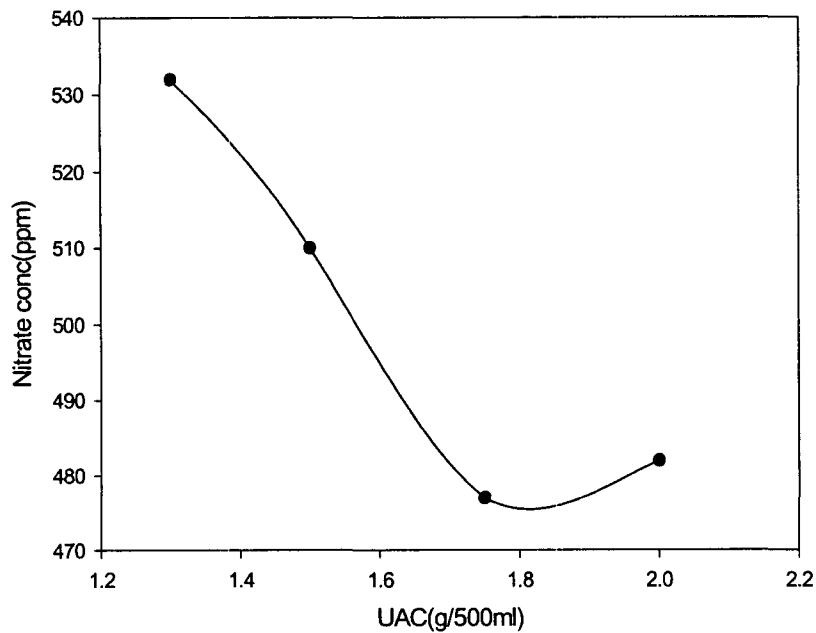


Fig. 18. Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  of 0.8g/500ml

Fig.19는  $\text{CaO}$ 의 최적량과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적량을 사용했을 때의 질산이온 제거시간과 제거효율을 보여주는 것이다. Fig.19에서의 UAC50사용량은 2.0g/500ml 인공 질산오염수이며  $\text{CaO}$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 각각 0.8g과 0.91g이 사용되었다. 이 그림에서 보듯이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하는 경우 질산이온 제거시간 및 제거효율이 모두  $\text{CaO}$ 를 사용하는 경우보다 우수한 것을 알 수 있다. 또한  $\text{Ca}^{+2}$ 이온의 사용량 측면에서 생각하면  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 사용량이  $\text{CaO}$ 의 사용량보다 감소하게 됨으로서 처리수의  $\text{Ca}^{+2}$ 농도도 감소하게 되는 효과를 얻을 수 있다 이는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 물에 대한 용해도가 한정된 시간에서는  $\text{CaO}$ 에 비해 높기 때문인 것으로 이해 할 수 있으며 본 연구의 후속 실험들에서는 이와 같은 이유로 UAC50과 함께  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였으며 그 투입질량비도 2.19로 고정하여 실험하였다.

나. 전기장이 질산이온제거에 미치는 영향

전기장이 질산이온제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig.16의 반응조 형태

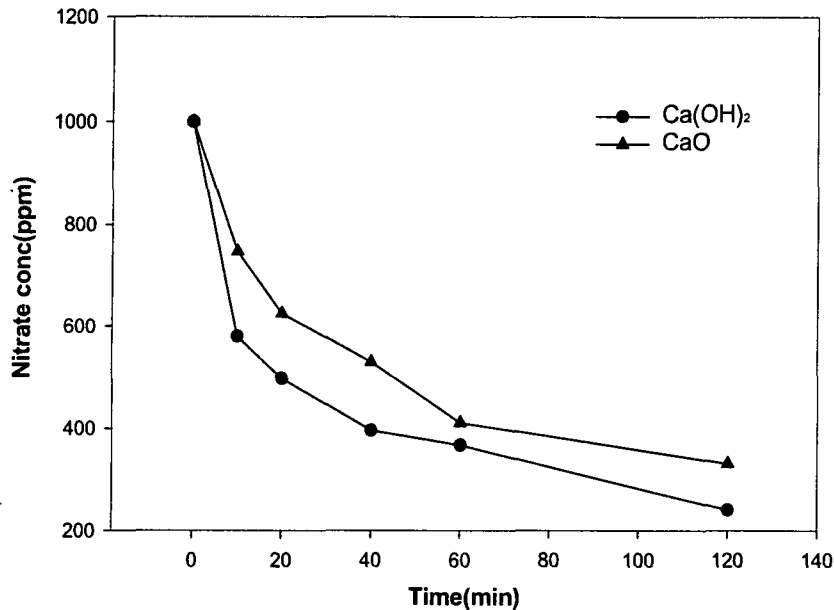


Fig. 19. Residual nitrate concentration in the treated water using CaO and Ca(OH)<sub>2</sub>

와 같은 부피 1000ml 반응기 3개에 1000ppm농도의 인공질산오염수 750ml씩을 넣은 후 A반응기에는 UAC50 3.93g과 Ca(OH)<sub>2</sub> 1.8g을 넣고, B반응기에는 Fig.16의 반응조에서와 같은 형태로 전극을 설치하여 전극간거리 4cm 전압2.6V, 전류밀도 0.5mA/cm<sup>2</sup>의 전기장을 걸은 상태에서 A반응기와 같은 양의 UAC50 3.93g과 Ca(OH)<sub>2</sub> 1.8g을 넣고 반응시키며, C반응기에는 UAC50, Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가 없이 B반응기 조건의 전기장만을 걸어서 반응시켰다. Fig.20에서 볼 수 있듯이 반응기 B에서의 질산이온 제거 시간 및 효율이 전기장 없이 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하여 반응시키는 반응기 A의 경우보다 우수한 것을 알 수 있다. 반응기C의 반응결과는 질산이온이 단순한 전기분해로는 제거되지 않음을 보여주는 것으로 반응기 B의 제거 효율 향상이 전기분해와는 무관하며 결국 질산이온의 전기적 활성화가 그 주요원인인 것을 보여주는 결과라고 해석할 수 있다.

결국 Fig.20의 결과는 착염형성 반응에 있어 질산이온이 적절한 정도로 활성화되는 경우 반응속도 및 반응율을 동시에 높일 수 있음을 암시하는 것으로 해석할 수 있다.

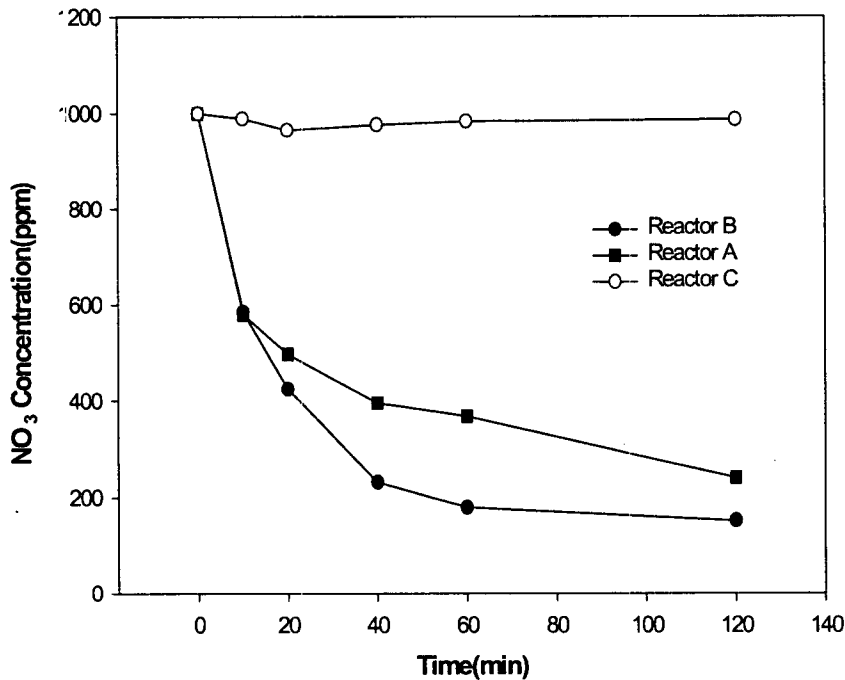


Fig. 20. Residual nitration concentration with various reaction conditions

#### 다. 침전형태의 분석

전기장 하에서 생성되는 착염 침전물과 전기장이 없는 경우의 착염침전물의 비교를 위해서 XRD를 이용한 결정분석과 SEM사진을 통한 착염의 형태조사를 실시하였다. 증류수에 UAC50 7.86g과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  3.15g을 넣어 얻은 calcium-aluminate 침전물(a), 1000ppm농도의 인공질산오염수에 UAC50 7.86g,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  3.15g을 넣고 반응시켜 얻은 calcium-nitro-aluminate 착염침전물(b), 그리고 전압 2.6V, 전류밀도  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 전극간 거리 4cm의 Fig.19과 같은 전기장 반응기에서 1000ppm농도의 인공 질산오염수에 UAC50 7.86g,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  3.15g을 넣고 반응시켜 얻은 calcium-nitro-aluminate 착염침전물(c)들의 XRD패턴과 SEM사진을 Fig.21과 Fig.22에서 비교하였다. Fig.21에서는 calcium-aluminate침전물과 calcium-nitro-aluminate의 결정구조가 다름을 보여주는 동시에 calcium-nitro-aluminate의 결정구조는 전기장의 유무와 관계없이 같음을 보여주고 있다. Fig.22의 SEM사진에서 a,

b, c의 형태를 살펴보면 a의 경우는 6각형의 전형적으로 수화반응된 시멘트의 구조를 보여주고 있으나, b와 c의 경우에는 겹쳐진 판형 구조를 한 거대한 판의 집결체 모양을 보여준다고 할 수 있다. 또한 c의 결정형태가 b의 결정 형태와 모양은 같으나 결정의 크기가 보다 큰 것을 확인 할 수 있다. 이상과 같은 XRD와 SEM의 결과는 전기장의 영향에 의해 다른 형태의 calcium-nitro-aluminate 착염이 형성되는 것은 아니며 전기장은 다만 질산 이온을 활성화시켜 반응속도를 증가시키고 착염결정의 성장을 촉진하는 역할을 하는 것으로 해석 할 수 있다.

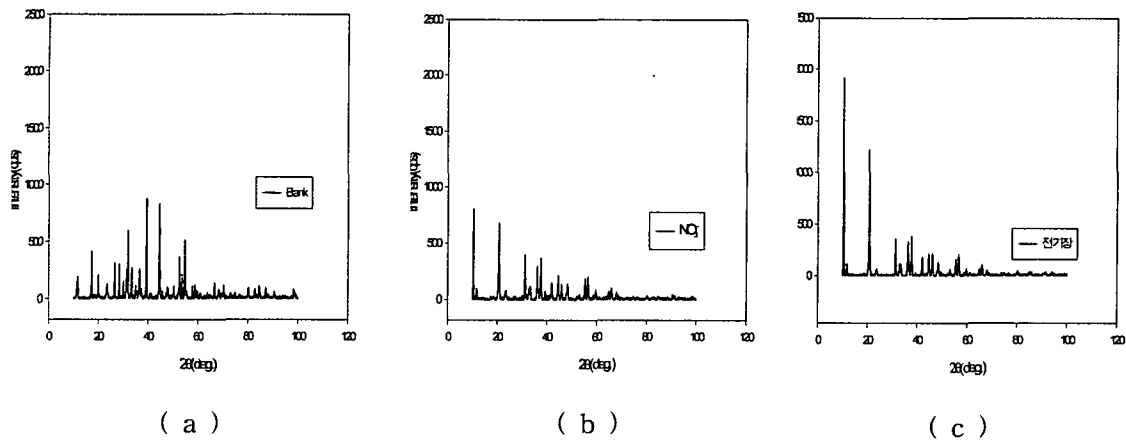


Fig. 21. XRD patterns of precipitate

- a) Without nitrate ion
- b) With nitrate ion but without an electric field
- c) With nitrate ion and an electric field

라. 전류밀도 및 전극간 거리의 변화에 따른 질산이온 제거효율

전기장을 형성시키기 위해 전극에 전압을 가하는 경우 질산인공오염수가 전해질이기 때문에 전극간에는 전류가 흐르게 된다. 여기에서는 전극간에 흐르는 전류밀도의 세기가 질산제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해서 부피 1000ml반응기에 1000ppm농도의 인공 질산오염수 750ml를 넣고 UAC50 3.93g과 Ca(OH)<sub>2</sub> 1.8g을 투

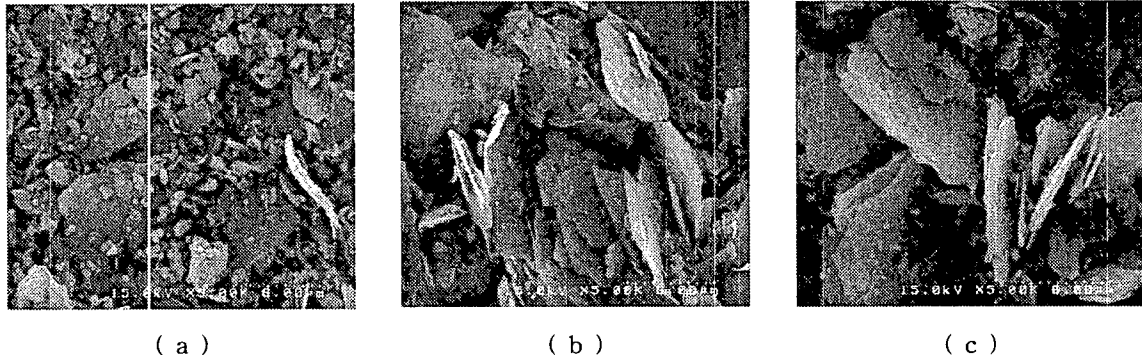


Fig. 22. SEM images of pricipitates

- a) Without nitrate ion
- b) With nitrate ion but without an electric field
- c) With nitrate ion and an electric field

입하여 전류밀도를 변화시키며 1시간 반응시켜 반응 후의 잔류 질산이온 농도를 측정하였다. Fig.23은 전류밀도를  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서  $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 변화시키며 실험한 결과로서 전류 밀도  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 최대 86%의 질산이온 제거 효율을 보이나 전류 밀도가 증가할수록 질산이온 제거효율이 감소함을 보여주고 있다. 이 결과는 전류밀도가 증가할수록 질산이온 제거효율이 감소함을 보여주고 있다. 즉 전류밀도가 적정수준( $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ )이상으로 증가하는 경우 질산이온의 활동성이 지나치게 증가하여 질산이온이 고착되면서 착염을 형성하는 반응에는 오히려 역효과를 가져오는 것을 암시한다고 할 수 있다.

전극간 거리 즉 두 전극간의 전압의 영향이 질산제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 전류밀도는  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지한 상태에서 Fig.16의 반응조에 설치된 형태의 전극 간 거리를 4.0cm와 1.5cm로 조정하여 상기 전류밀도 변화 실험에서와 같은 방법으로 질산이온 제거실험을 수행하였다. Fig.24는 이 결과를 비교한 것으로 전극간 거리가 질산제거효율에 미치는 영향이 거의 없는 것을 보여주고 있다고 할 수 있다.

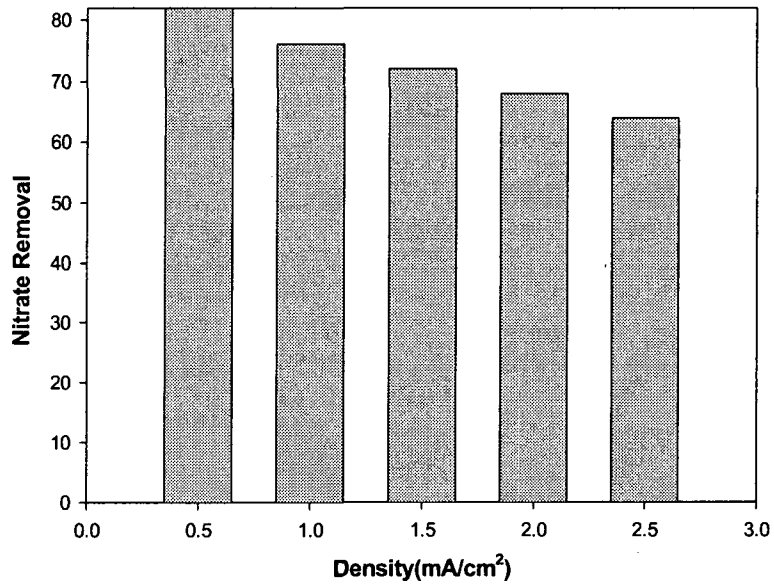


Fig. 23. Residual nitrate concentration with varying current densities

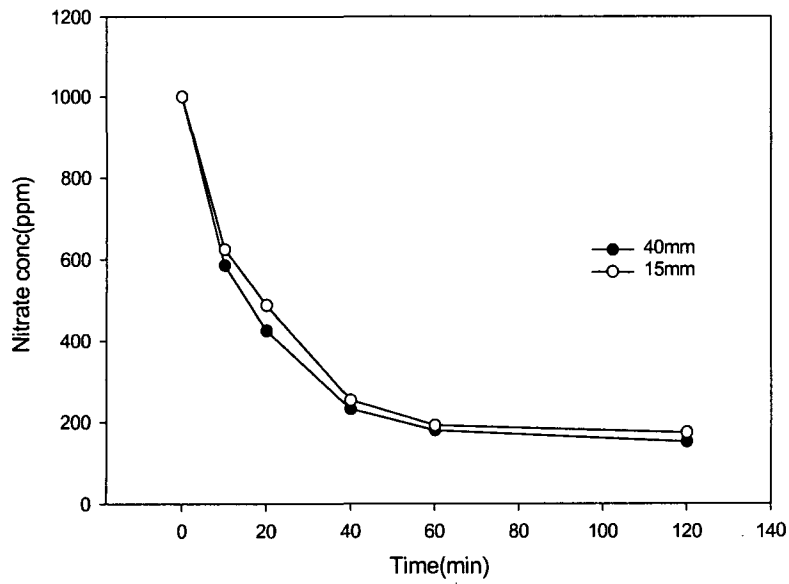


Fig. 24. Residual nitrate concentration using different distance between electrodes

#### 마. 전기장 반응에서의 적정 반응물 투입량

전기장이 없는 상태에서의 calcium-nitro-aluminate착염 형성 반응에서는 농도 1000ppm의 인공 질산오염수를 처리하는데 필요한 적정 UAC50의 양은 10.48g/L 오염수 인 것으로 보고되었다<sup>6)</sup>. 따라서 전기장이 있는 상태에서의 적정반응물 투입량을 결정하고 비교하기 위해서 UAC50 10.48g/L, Ca(OH)<sub>2</sub> 4.8g/L를 Base Reference Data로 정했다. Fig.28은 1000ppm의 인공 질산오염수를 처리하는데 있어 상기 Base Reference Data에 제시된 반응물 투입량의 1배, 1/2배, 1/3배, 1/5배로 반응물의 투입량을 변화시키며 전기장이 없는 상태에서와 전류밀도 0.5mA/cm<sup>2</sup>의 전기장을 부가한 상태에서의 질산이온 제거실험결과를 요약한 것이다.

Fig.25에서 보는 바와 같이 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>를 Base Reference Data의 양만큼 사용하는 경우 질산이온의 제거효율은 전기장의 유무와 관계없이 거의 동일한 것을 알 수 있다. 이는 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>를 이용한 화학적 침전법으로 제거 할 수 있는 질산이온의 최고 제거율이 존재하며 아무리 과량의 반응물과 최적의 전기장을 부가하더라도 최고 제거율 및 최고 착염형성 반응속도 이상의 상태에 도달 할 수는 없음을 암시한다고 할 수 있다. 그러나 Fig.25은 또한 Base Reference Data 사용량의 1/2이하의 UAC50과 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하는 경우에는 전기장의 유무가 반응속도와 질산이온 제거효율에 상당한 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다고 할 수 있다.

특히 Base Reference Data원료 투입량의 1/2을 사용할 때는 전기장을 걸어주는 경우가 전기장이 없는 경우의 반응에 비해 반응개시 1시간 후의 질산제거율면에서 20%이상 제거효율이 우수함을 보이고 있으며 Base Reference Data를 모두 사용한 경우와 비교해도 3~4%정도의 질산제거율 감소만을 보이고 있다. 따라서 1000ppm 농도의 인공오염수의 처리에는 반응물을 전기장하에서 Base Reference Data사용량의 1/2만을 사용하는 경우가 경제성 측면에서는 가장 적정한 반응물 투입조건이라고 할 수 있다. 반응물 사용량변화에 따른 1시간 반응후의 질산제거효율을 초기 질산이온 농도 500ppm의 경우와 200ppm의 경우에서도 전기장을 부가하여 실험하였으며 그 결과를 Table 8에 요약하였다. Table 8은 질산이온 농도 500ppm 및 200ppm의 질산오염수 처리에 있어 가장 경제적인 반응원료 투입량이 각각 Base Reference Data의 1/3과 1/5임을 보여주고 있다고 할 수 있다.

#### 바. 연속반응 공정 실험

UAC50과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용하는 화학적 침전법을 질산이온제거를 위한 연속공정에 적용하는 경우의 적정조건을 알아보기 위해 Fig.16의 연속공정 장치를 이용하여 반응물 투입량과 반응시간을 변화시키며 실험하였다.

Table. 8. Residual nitrate concentration for waste water of varying initial nitrate concentration

Quantities of reactants	Base1/2	Base1/3	Base1/5	Base1/10
Nitrate concentration (initial conc:200ppm)		111	115	199
Nitrate concentration (initial conc:500ppm)	124	134	249	

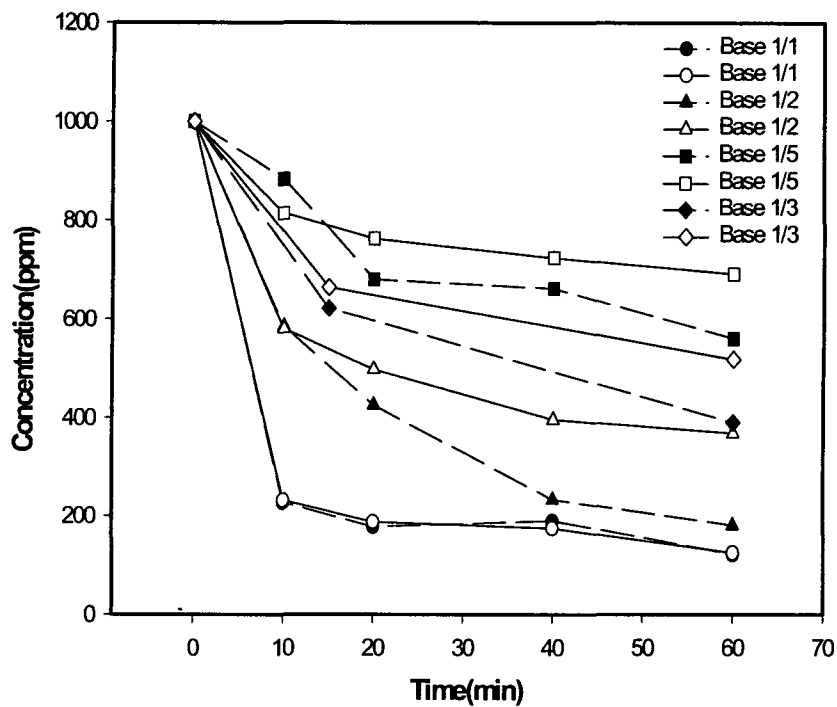


Fig. 25. Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC50 and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (dark points : with the electric field, white points : without the electric field)



(1) 적정 반응물 투입량

1000ppm농도의 인공질산오염수를 10ml/min(반응조 체류시간 75분)으로 반응조에 연속적으로 주입하면서 UAC50은 회분식 실험에서의 적정량인 0.052g/min과 적정량의 절반수준인 0.023g/min 그리고 적정량보다 많은 0.069g/min을 최적비율의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 혼합하여 20중량% 수용액이 되도록 증류수에 희석하여 연속적으로 주입하였다. 또한 질산이온 제거율 분석을 위해서 반응조 출구에서 30분 간격으로 샘플을 채취하여 질산이온 농도를 측정하였다. Fig.26은 그 결과를 보이는 것으로 회분식 실험에서와 마찬가지로 질산오염수 1000ml에 대해 UAC50 5.2g의 비율을 유지한 상태인 질산오염수 10ml/min과 UAC50 0.052g/min이 투입되는 경우 가장 경제적인 연속공정 조업이 가능함을 알 수 있다.

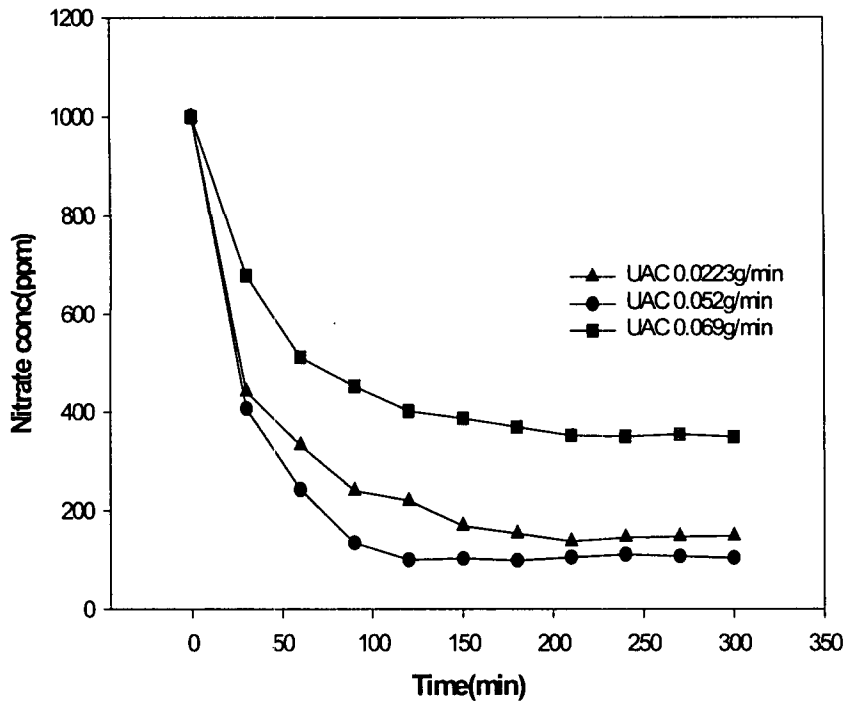


Fig. 26. Residual nitrate concentration with varying quantities of UAC50 and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

(2) 적정 체류시간

연속적 착염형성 반응을 위한 인공질산오염수의 적정 체류시간을 알아보기 위해 질산오염수 1000ml에 대해 UAC50 5.2g의 투입비율을 유지한 채 질산오염수의 반응조 투입량을 변화시키며 실험하였다. Fig.27에서 보는 바와 같이 인공질산오염수의 체류시간이 75분(10ml/min)인 경우와 150분(5ml/min)인 경우는 질산이온 제거효율이 유사하며 체류시간이 37.5분(20ml/min)인 경우는 제거효율이 약 8%정도 감소함을 알 수 있다. 따라서 반응조에서의 인공질산오염수와 반응물의 체류시간은 75분 내외로 유지하는 것이 가장 적절하다고 할 수 있다.

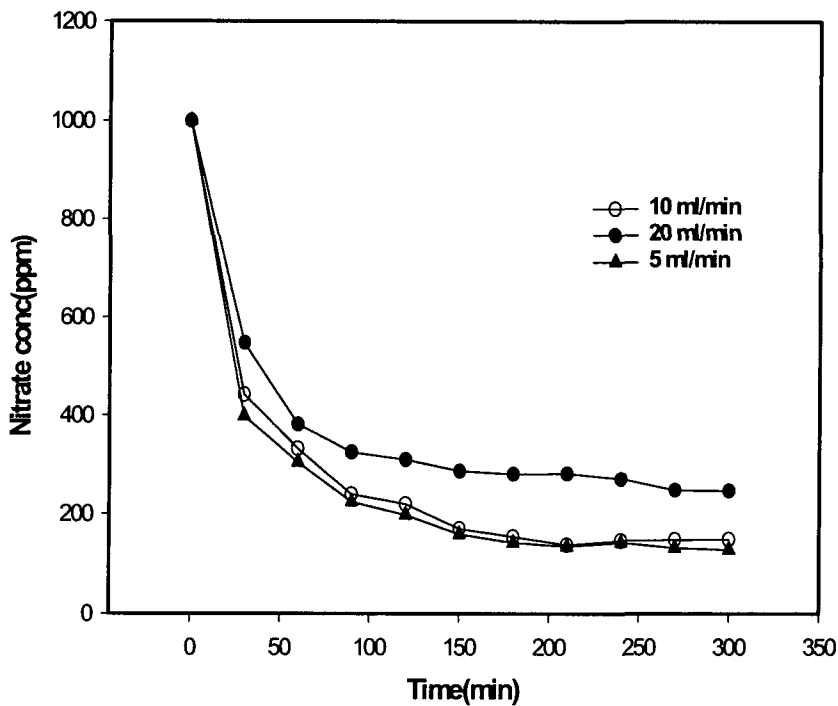


Fig. 27. Residual nitrate concentration with varying flow rates

## 5. 결론

본 연구에서는 우리나라에서 가장 일반적인 물 오염원의 하나인 질산이온에 의해 오염된 오염수에서 질산이온을 효과적으로 제거하는 방법의 하나인 화학적 침전법을 이용하는 불용성 calcium-nitro-aluminate착염 형성 반응에 있어 반응조에 전기장을 부가하는 경우 전기장이 반응에 미치는 영향을 실험하여 분석하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 착염형성 반응시 반응조에 전기장을 걸어주는 경우가 전기장이 없는 경우에 비해 반응속도면과 반응율면에서 모두 우수하였다.
2. 생성된 착염의 형태와 구조는 전기장의 유무와 관계없이 동일하였으나 전기장을 부가한 경우의 착염결정이 보다 크게 성장하였다.
3. 착염형성 반응에 가장 알맞은 전극간 전류밀도는  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 것으로 분석되었으며 전류밀도가 이보다 높은 경우에는 질산이온의 활동성이 지나치게 증가하여 착염형성 반응이 오히려 저해되는 것으로 관찰되었다.
4. 전극간 거리 또는 전압의 변화가 착염 형성 반응에 미치는 영향은 미미한 것으로 분석되었다.
5. 착염형성 반응에 있어 반응물인 UAC50과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 투입비율은 무게비로 2.19 : 1인 것으로 조사되었으며 1000ppm농도의 인공질산오염수 1000ml의 처리에 있어 전기장을 부가하여 반응시키는 경우 UAC50과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 가장 경제적인 투입량은 각각 5.24g과 2.39g인 것으로 실험되었다. 이것은 전기장이 없는 경우의 최적 투입량의 절반에 해당하는 양이다. 따라서 반응시 전기장을 걸어주는 경우 화학적 침전법의 경제성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다.
6. 연속식 반응실험에 있어서도 최적의 반응물 투입 비율은 1000ppm인공질산오염수 1L에 UAC50 5.2g인 것으로 실험되었으며 인공질산오염수의 적정 반응조 체류시간은 75분 내외 인 것으로 분석되었다.
7. 칼슘이온을 제공하는 반응물로서는 CaO보다  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하는 경우가 소요량측면과 처리수에 잔류하는  $\text{Ca}^{+2}$ 이온의 농도 측면에서 모두 유리한 것으로 관찰되었다.

## 4 절 다양한 공정 폐수의 정화 처리

### 1. 멜라민 제조 공정 폐수의 처리

#### 가. 서론

질소는 지표수의 부영양화, 연안해역의 적조현상, 암모니아의 어류독성, 수중의 용존산소결핍, 염소주입효과에 영향, 유아에게 청색증 유발 등을 야기시킨다. 지표수의 부영양화현상으로 인한 조류의 급성장으로 밤에 산소요구량이 급증하고 이로 인하여 물고기와 수중생명체에 위해를 가하게 된다. 또한 연안의 적조현상으로 인한 산소요구량의 증가로 독성조류에 의해 물고기 위해를 가져온다. 암모니아 2mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l정도 이상의 경우 물고기에게 독성영향을 유발하며 조류의 광합성으로 인한 pH증가로 비이온성 암모니아가 증가한다<sup>14)</sup>. 특히 최근에 질소, 인 등의 영양염류로 인한 남해안 일대의 어장 및 바다에 적조 현상으로 물고기의 폐죽음이 빈번히 발생하고 있어 이에 대한 관심이 극도로 고조되고 있다. 따라서 질소성분을 다량 함유한 멜라민 제조 공정 폐수는 환경적으로 상당한 관심의 대상이 되고 있다<sup>15)</sup>.

본 실험은 멜라민 제조 공정 폐수 중의 질소성분을 암모니아 탈기와 화학적 응집 및 막여과에 의해 제거하고 처리수의 공정수로서의 재이용 가능성을 검토하는데 그 목적이 있다.

#### 나. 실험재료 및 방법

##### (1) 시료

본 실험에 사용한 시료는 여천공단 소재 N화학 멜라민 공정에서 나온 폐수로서 그 성상은 Table 9와 같다.

Table 9. The contents of wastewater from the melamine process

pH	Melamine %	OAT %	NH <sub>3</sub> -N mg/l	T-N mg/l	SS mg/l
8 -9.5	0.9	0.07	350	3100	2000

시료 중에 포함된 SS유발물질은 대부분이 공정 중에서 회수되지 못한 멜라민으로서 탈수 중합 반응의 부반응 생성물인 OAT(Oxyaminotriazine)와 함께 폐수 중에 백색 혼탁되어 있다. 또한 이 부유물들은 비중이 낮고 입도가 작아서 잘 침강하지 않는 특성을 지니고 있다<sup>16)</sup>.

### (2) 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 Lab-scale 실험장치로 암모니아 탈기장치, 응집교반조, 막분리조 등으로 구성되어 있으며 그 개략도는 Fig. 28과 같다. 실험에 사용된 막은 아크릴 재질의 가로 11cm, 세로 11cm, 폭 1cm의 육면체의 양면에 스테인레스 재질의 1450 mesh 그물망을 가로 10cm, 세로 10cm의 크기로 부착한 것을 사용하였으며 장방형의 침전조에 수직으로 설치하여 흡입펌프에 연결하였다.

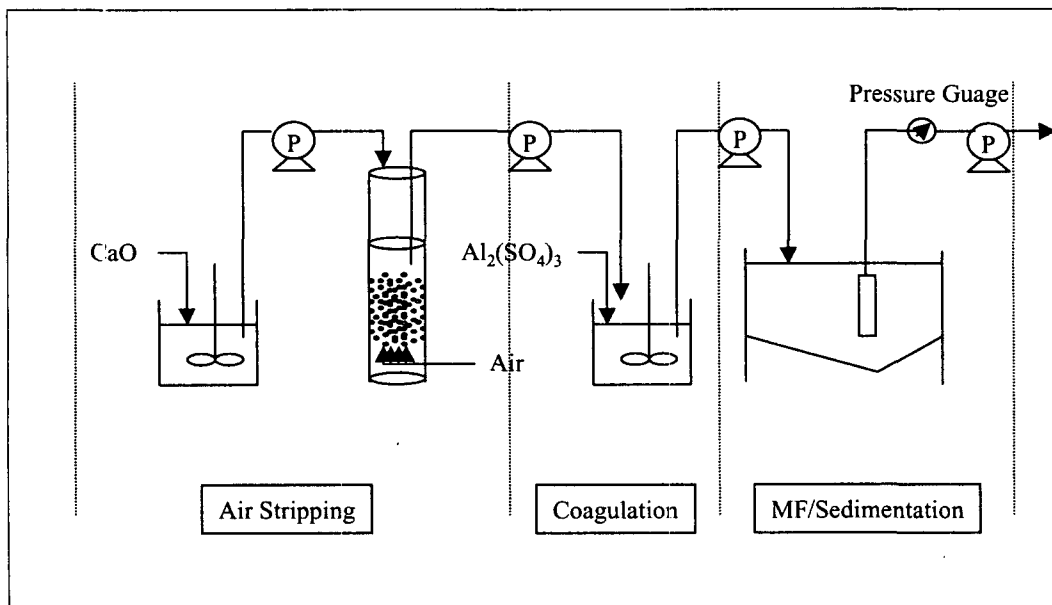


Fig. 28. Schematic diagram of experimental apparatus.

### (3) 실험방법

폐수 중에 함유된 질소성분을 제거하기 위한 일련의 공정은 암모니아 탈기, 응집, 막여과/침전 단위공정으로 나뉜다. 암모니아 탈기 공정에서는 CaO 첨가량에 따른

pH의 변화와 암모니아성 질소의 제거효율을 조사했다. Jar Test를 통하여 응집제로 사용한  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 최적 응집조건을 찾았으며, Jar Test 결과에 따라 응집 처리한 시료는 Membrane의 여과특성 파악을 위해 사용되었다. 모든 분석항목은 Standard Methods에 따랐으며  $\text{NH}_3\text{-N}$ , T-N의 분석에는 UV Spectrophotometer(U2000 Spectrophotometer, HITACHI, Japan)이 사용되었다<sup>17)</sup>.

#### 다. 결과 및 고찰

##### (1) CaO 첨가량에 따른 암모니아성 질소의 제거

암모니아 가스는 물속에서 암모늄이온으로 존재하며  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 로 평형을 이루고 있다. 이 평형은 pH가 7이상이면 왼쪽으로 반응이 진행되고 pH가 12이상에서는 반응이 완전히 끝나는 것으로 보고되어 있다<sup>14,18,19)</sup>. 이를 근거로 CaO를 사용하여 시료의 pH를 12까지 올리고 10 l/min의 유속으로 90분간 Air stripping을 행한 후의 암모니아성 질소의 양과 pH를 조사하여 Fig. 29에 나타내었다

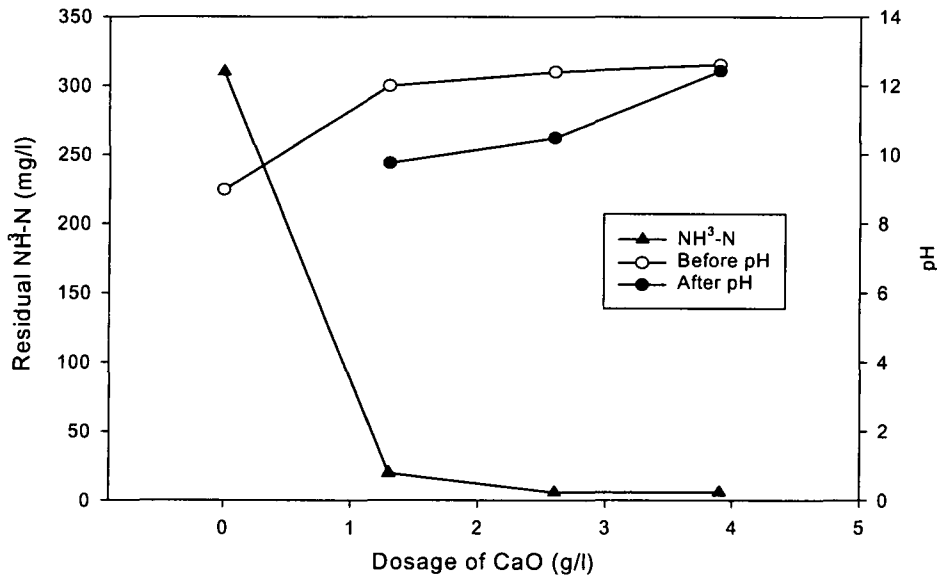


Fig. 29. Ammonia removal by air stripping after CaO dosing.

실험결과 원수의 pH를 12까지 올리는데 필요한 CaO의 양은 약 1.3 g/l로 나타났으며 이때의 암모니아성 질소의 제거효율은 약 93%이며 반응 후 pH는 9.76으로 상당한 pH감소를 보였다. 이는 Air stripping에 의한 수중의 암모니아 제거에 따른 결과이며, Fig. 29에 나타난 바와 같이 CaO를 2배 이상 과량으로 첨가할 때 98%이상의 암모니아성 질소의 제거효율을 기대할 수 있다.

(2) 최적 응집조건

시료 500ml를 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1N NaOH를 이용해서 pH를 2-12로 조절한 후 0.02M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>를 각각 10ml씩 첨가하고 Jar Test에서 150rpm으로 1분간 급속교반, 40rpm으로 30분간 완속교반한 후 30분 정치 후 슬러지의 양과 총질소량을 조사하여 그 결과를 Fig. 30에 나타내었다.

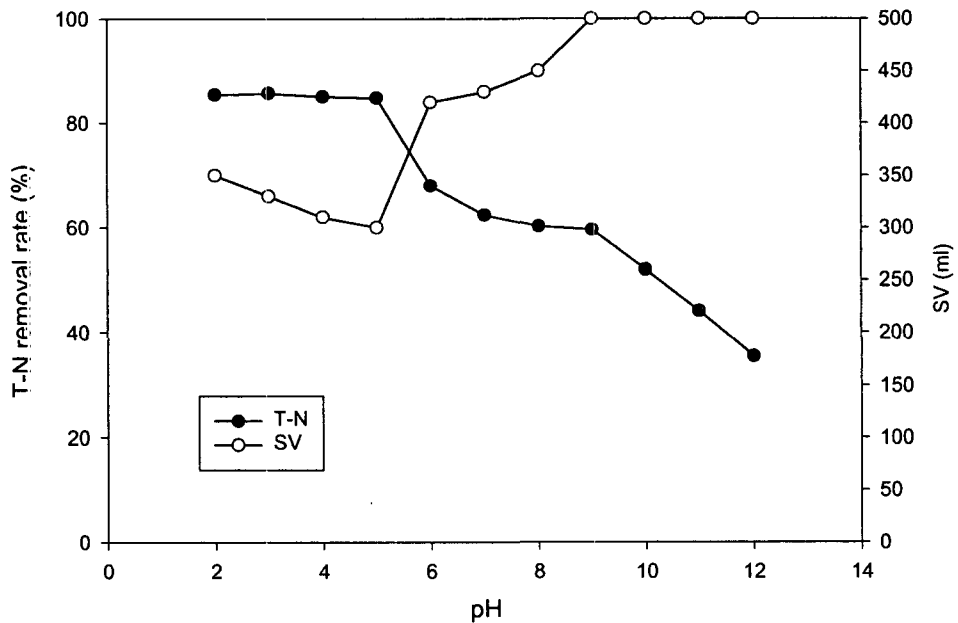


Fig. 30. T-N Removal rate by coagulation as function of pH.

Fig. 30에서 나타난 바와 같이 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 응집은 pH 5에서 가장 우수하게 발휘되었으며 그때의 T-N제거효율은 약 85%이고 슬러지 발생량도 시료부피의 약 60%

로 조사되었다. Fig. 30의 결과에 따라 pH를 5로 고정하고  $Al_2(SO_4)_3$ 의 양을 5-40 ml/l로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 31에 나타내었다. Fig. 31에서  $Al_2(SO_4)_3$ 의 주입량이 20ml/l일 때 T-N제거효율은 약 85%로 나타났으며, 응집처리수의 T-N은 465mg/l이었다. 20ml/l이상으로  $Al_2(SO_4)_3$ 을 주입했을 때 T-N제거효율은 거의 증가되지 않았으며 응집에 의한 T-N의 제거한계는 약 460mg/l로 나타났다.

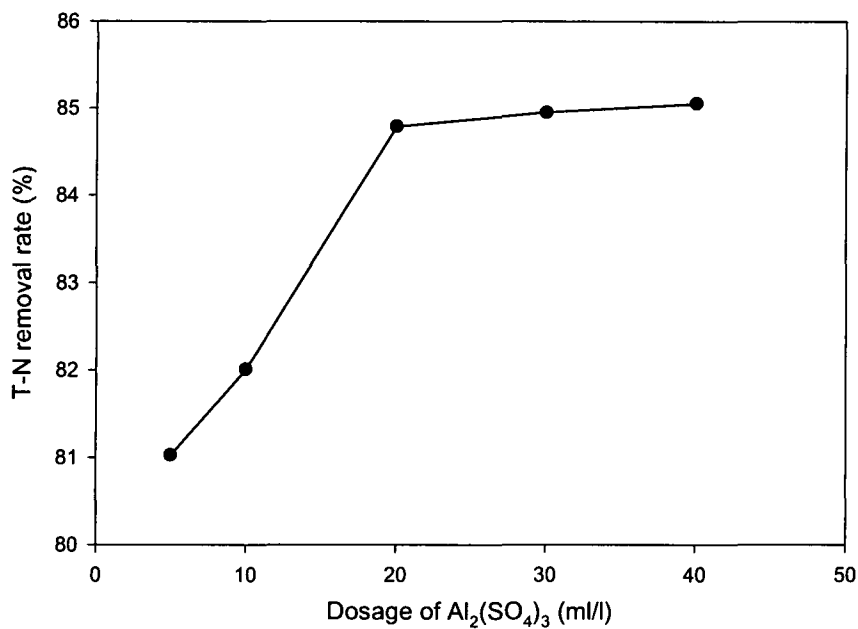


Fig. 31. T-N removal rate with  $Al_2(SO_4)_3$  dosage.

### (3) 막여과 모듈의 효과

암모니아 탈기와 응집공정을 거친 처리수는 슬러지 발생량이 폐수량의 약 60%정도로 대단히 많고 자연침강에 의한 슬러지 제거에는 한계를 나타내었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 막여과 모듈이 고안되었다. 막여과 모듈은 침전조 내에 침지한 체로 연속적인 고액분리와 탈리를 반복적으로 하게된다. 막에 의해 걸러진 고형물들이 막표면에 caking되면서 또 하나의 막을 형성해 침전하지 못하는 미세한 플럭의 여과재로 작용하였다. 그 결과 처리수의 T-N제거효율은 약 88.6%로 증가되었



으며 SS는 나타나지 않았다.

멜라민 제조 공정 폐수의 각 단위공정별 처리수의 분석결과를 Table 10에 나타내었다. 폐수 중에 함유된 암모니아성 질소 성분은 Air stripping 공정을 거치면서 99%이상 제거되었으며, 응집과 막여과 공정을 거치면서 고형물들은 완벽하게 제거되었다. 하지만 폐수 중에 용존되어 있는 질소성분은 응집/막여과 공정으로 제거가 되지 않으며 본 공정의 잔류 T-N량은 약 352mg/l로서 이를 제거하기 일련의 조치가 필요하리라 생각한다. 현재 처리수의 공정수로서의 재이용 가능성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 다른 한편으로는 잔류 T-N의 제거방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

Table 10. Residual concentration and removal efficiency after unit processes

	SS		NH <sup>3</sup> -N		T-N	
	농도(mg/l)	제거율(%)	농도(mg/l)	제거율(%)	농도(mg/l)	제거율(%)
원수	2000	-	350	-	3100	-
Air stripping	-	-	7	98.0	2757	11.1
Filtration	ND	100	4	98.9	352	88.6

## 2. 골판지 제조 공정 폐수의 처리

### 가. 서론

제지공장에서 배출되는 폐수 발생량은 생산제품에 따라서 크게 변하겠지만 통상 생산품 1톤당 24~160m<sup>3</sup>, 평균 50m<sup>3</sup>의 폐수가 발생한다. 폐수의 특성도 펄프공장폐수와 제지공장폐수와는 큰 차이가 있으며, 공장의 규모, 원료나 제품의 종류 등 여러 가지 요소에 의하여 크게 변한다. 결론적으로 말해서 펄프 및 제지공장 폐수는 생산과정마다 특성에 큰 차이가 있는 폐수가 배출되지만 폐지나 펄프를 사용하여 종이를 생산하는 제지공장에서는 대체적으로 중성이고 BOD가 200mg/l내외 SS가 400mg/l인 폐수가 배출되고 있다. 부산물이 최대한으로 회수된 다음 꼭 처리되어야

할 폐수는 균질화, 침전, 응집, 라군처리, 생물학적 산화, 증발, 살수적조, 소각, 그리고 발효 등 여러 가지 방법을 사용하여 처리할 수 있다. 제지공장 폐수는 백수에 포함되어 있는 섬유를 최대한으로 회수한 다음 침전시켜서 슬러지를 진공여과로 수분을 제거하고, 그 다음 부상법이나 염소주입에 의해서 처리할 수 있다.

제지공장 폐수를 처리하기 위해서는 많은 비용이 요구되기 때문에 여러 가지 처리 방법을 면밀히 분석한 다음에 처리시설을 시공하도록 해야 한다. 또한 폐수를 처리하기 전에 폐수 내의 오염물 중에서 재사용할 수 있도록 회수시설에 대해서도 충분히 고려해야 한다<sup>20)</sup>.

본 실험은 골판지 제조 공정에서 발생하는 폐수를 공정수로 재이용하기 위한 일련의 생물학적 공정을 거친 처리수 중에 함유된 부유물과 탁도를 제거함으로써 궁극적으로 폐수무방류 시스템<sup>21,22)</sup>을 구현하는데 그 목적이 있다.

#### 나. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 시료는 D제지 골판지 공정에서 발생하는 폐수의 일련의 생물학적 공정을 거친 처리수로서 그 성상은 Table 11과 같다.

Table 11. The contents of wastewater after biological treatment process

pH	SS (mg/l)	Turbidity (NTU)
7.5~7.6	76~151	6.5~12.0

시료중에 함유된 탁도 성분의 제거를 위해 membrane 여과, 응집, 고분자 등의 방법을 적용해 그 효능을 비교했다. 실험에 사용한 고분자는 (주)송원산업에서 제조한 상품명인 SC-050ART인 양이온계 고분자로서 그 물성은 Table 12와 같다.

Table 12. The property of polymer

이온성	형상	겉보기비중 g/cm <sup>3</sup>	사용농도 %	분자량 ×10 <sup>4</sup>	수용액점도 25℃, 0.3%, 12rpm
중	백색분말	0.65±0.1	0.1~0.3	800	800cps

모든 실험에서 pH의 조절은 없었으며 각각의 효능 비교는 탁도를 기준으로 행해졌다. 탁도는 탁도계(MODEL 16800 PORTALAB TURBIDEMETER, HACH, USA)를 이용하여 분석하였다<sup>17)</sup>.

## 다. 결과 및 고찰

### (1) Membrane 여과

어떤 전처리도 하지않은 원수를 스테인레스 재질의 1450mesh 및 2000mesh 그물형 membrane막을 100ml/min의 유속으로 통과시켜 5분 간격으로 채취한 시료의 탁도 분석결과를 Fig. 32에 나타내었다.

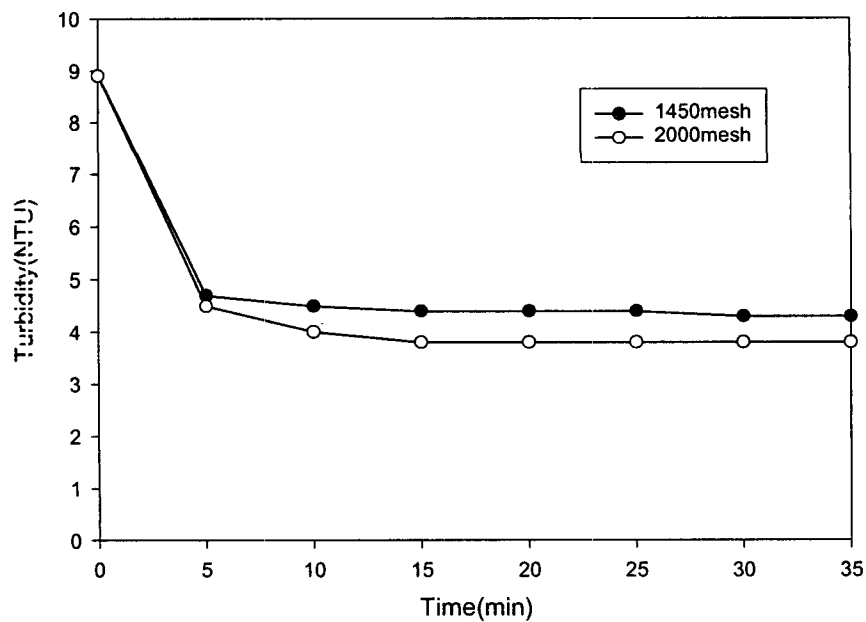


Fig. 32. Turbidity throughout membrane filter with time.

Fig. 32에서 2000mesh 막을 사용했을 때 처리수의 탁도는 여과 개시 15분 후부터는 약3.8 NTU로 안정되었으며, 1450mesh 막을 사용했을 때에 비해 약간 우수한 처리효율을 나타내고 있다. 2000mesh 막여과에서 여과 개시 약 33분 후부터 막의 압력이 서서히 높아지기 시작해서 약 40분이 경과했을 때 막의 한계압력인 10cm/

Hg에 도달함에 따라 1분간 backwash가 행해졌다. backwash 후 다시 여과를 시작  
 를 했지만 여과 개시와 동시에 압력이 급격하게 증가하기 시작하여 더 이상의 막여  
 과를 수행할 수 없었다. 이는 미세 입자에 의한 막공극 막힘 현상에 따른 것으로  
 대상 폐수의 직접적인 막여과는 적절하지 않은 방법임을 증명한다.

(2)  $Al_2(SO_4)_3$ 에 의한 응집

원수 500ml에 0.02M  $Al_2(SO_4)_3$ 을 각각 1~40ml씩 주입하고 150rpm으로 5분간  
 급속교반하고 40rpm으로 30분간 완속교반한 다음 30분 정치 후 채취한 상등액의  
 탁도 분석결과를 Fig. 33에 나타내었다.

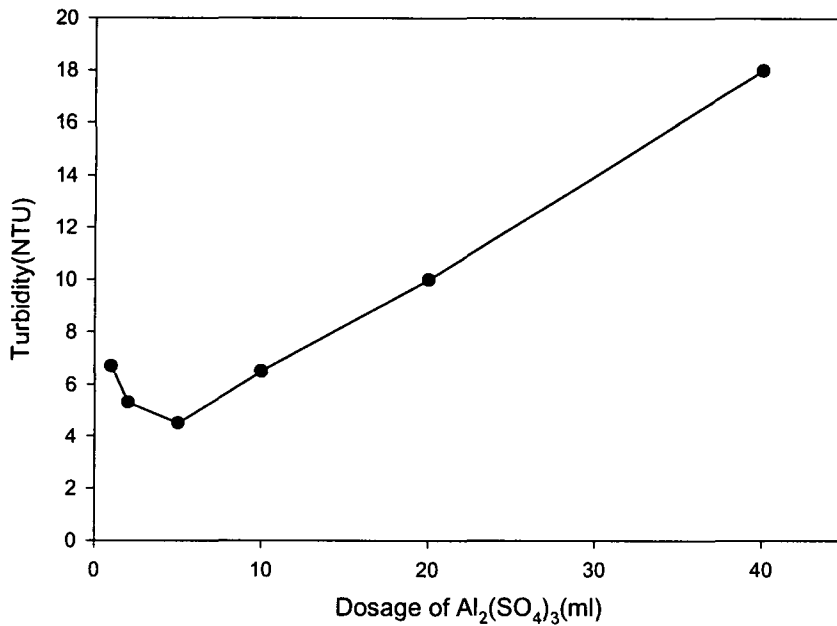


Fig. 33. Turbidity variation with  $Al_2(SO_4)_3$  dosage.

Fig. 33에서  $Al_2(SO_4)_3$  첨가량이 증가함에 따라 잔류 탁도가 점점 감소하다가 투  
 입량 5ml 지점을 기점으로 탁도가 증가함을 볼 수 있다. 이것은  $Al_2(SO_4)_3$ 이 적정  
 투입량보다 과량으로 들어감으로 인한 플럭의 재안정화에 기인한 것으로 사료된다.  
 $Al_2(SO_4)_3$ 에 의한 응집침전에서 적정 주입량은 약 10ml/l이며, 처리수의 탁도 유발  
 물질 제거 한계는 약 4.5NTU로 조사되었다.

### (3) 고분자에 의한 응집

원수 500ml에 0.2% SC-050ART 고분자를 각각 0.2~20ml씩 주입하고 150rpm으로 5분간 급속교반하고 40rpm으로 30분간 완속교반한 다음 30분 정치 후 채취한 상등액의 탁도 분석결과를 Fig. 34에 나타내었다.

대상폐수에 고분자를 주입했을 때 응집 침전 반응은 즉시 이루어졌다. 이것은 고분자의 역할을 잘 나타내주는 것으로서 고분자는 미세입자의 안정화를 파괴하여 침전 가능한 큰 입자로 뭉치게 하는 역할보다는 Sweep floc을 형성하여 폐수중의 미세입자를 걸러주는 역할을 함을 알 수 있다.

Fig. 34에서 볼 수 있듯이, 고분자 첨가량이 1ml 일 때를 기점으로 하여 탁도가 조금씩 증가하였다. 이러한 현상은 Sweep floc을 형성하지 못한 고분자가 폐수 중에 남아있음으로 인해 고분자 자체가 탁도유발물질로서 나타난 결과로 사료된다.

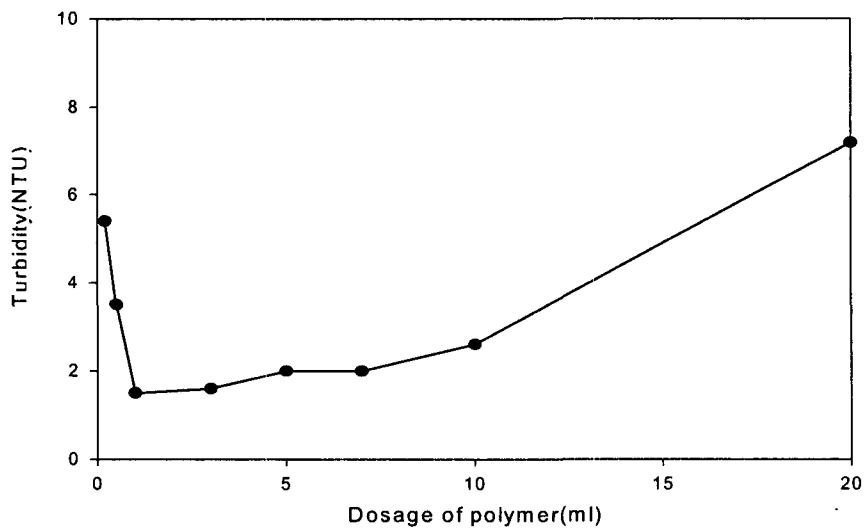


Fig. 34. Turbidity variation with polymer dosage.

## 5 절 무기물 침전 고도막 수자원 활용 공정기술

### 1. 서론

산업이 발달함에 따라 부수적으로 파생하는 환경문제는 날이 심각해지고 있다. 특히 식수원을 포함한 수질 오염의 해결은 환경 오염 문제 해결을 위한 필수적인 과정이라 할 수 있다.

국제 환경규제의 강화와 함께 국내에서도 1999년부터 수은, 납, 카드뮴, 구리, 코발트 등과 같은 인체 및 자연생태계에 악영향을 줄 수 있는 중금속 물질에 관하여 유해화학물질배출량보고제도(Toxic Release Inventory, TRI)등을 통하여 배출규제를 강화하고 있다. 후처리기술에 주로 의존하던 폐수처리 방식은 1980년대 후반에 들어서 오염물질의 원천적인 발생방지와 자원의 재사용 등과 같은 청정기술 개념을 통하여 오염물질 배출량을 최소화하는 방향으로 전환되고 있다. 뿐만 아니라 자원 및 에너지의 절약과 효율적인 이용측면에서 중금속에 대한 회수 및 재사용의 중요성이 증대되고 있다.

오염수에서 제거해야 할 것들은 크게 유기물과 무기물로 나눌 수 있으며 유기물 제거법은 화학산화법, 분리막법, 흡착법 및 stripping등이 있고 무기물 제거법으로는 침전법, 흡착법, 이온교환법 및 분리막법 등이 있다.

공정수나 폐수로부터 중금속 등의 무기물질을 제거하기 위한 공정은 농도에 따라 두 가지 공정으로 나눌 수 있다. 농도가 높은 경우는 침전법 등을 사용하여 제거하고 있으며 저농도의 경우는 이온교환법이나 분리막 등을 이용하여 제거할 수 있다. 그러나 무기물질을 함유하고 있는 폐수를 처리하고자 할때 단순히 한가지 방법만으로는 효율적인 처리를 기대하기 어렵고 여러 기술이 연결되어야 경제적이면서 동시에 확실한 처리가 기대된다.

침전법은 현재 가장 많이 사용되고 있는 중금속 등의 무기질 처리기술로 고농도의 폐수 처리에 적합하다. 침전법은 공정이 비교적 간단하고 경제적이기는 하나 일정농도 이하의 오염 물질 제거가 힘들다. 따라서 침전법으로 처리한 폐수는 흡착, 막분리, 이온교환 등의 방법으로 재처리하여야 공정수로 재사용할 수 있게된다.

따라서 본 연구에서는 침전법으로 처리된 폐수를 분리막법으로 처리하여 공정수로 재사용하므로써 수질 환경의 개선 및 수자원의 효율적 이용을 달성하기 위한 기초연구를 수행하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 가. 담체제조

Mercapto 그룹이 부착된 지지체에 대한 구리, 카드뮴, 납, 수은 등의 중금속 흡착 실험을 수행하였다. 대상 시료는 기능이 부착된 HMS 7종, SBA 3종, 상용실리카 1종과 기능이 부착되지 않은 메조포러스 실리카(MSd, SBA-123)와 상용실리카(CS)를 사용하였다. 금속이온 용액은  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (95%, Junsei),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98%, Junsei),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99%, Junsei),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (99.5%, Junsei)를 이용하여 제조하였다. 2가 이온 상태로 존재하는 금속이온에 관한 흡착능을 조사하기 위하여 질산을 이용하여 pH 4 용액을 제조하여 대상 중금속을 용해시켰다. MINEQL+ (ver. 3.01 © ERS)을 이용한 모사 결과, pH가 높아질수록 2가 이온상태가 줄어들고 침전이 일어나, 액상 중금속 이온의 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 약 pH 5 이상에서 실리카가 중금속 이온에 대하여 흡착 효과를 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 pH 효과에 의한 중금속 이온 농도 감소를 배제하기 위하여 용액의 초기 pH를 4로 고정하여 실험하였다.

구리, 카드뮴, 납 용액의 농도는 0.5 mmol/l, 수은은 0.2 mmol/l 로 제조하였다. 구리, 카드뮴의 경우는 시료 0.1 g과 용액 50 ml을 혼합하여 교반시켰다. 납은 시료 0.05 g을 용액 50 ml에, 수은은 시료 0.01 g을 용액 100 ml에 혼합하였다. 시료들을 균일하게 분산시킨 후, 12시간동안 30°C에서 반응시키며 흡착평형에 도달하도록 하였다. 반응이 완료된 용액은 여과를 거친 후 용액 내 잔류 금속이온 농도를 측정하였다. 흡착제에 흡착된 구리와 카드뮴의 흡착량 측정은 원자 흡광 분광광도계(AAS, Perkin Emler 3110)를 사용하였고, 수은과 납은 유도결합 플라즈마 발광분광계(ICPS-750), Simatz)를 사용하였다. 흡착된 양은 초기농도와 반응 후 잔류농도의 차를 이용하여 계산하였다.

이성분계 용액에서의 흡착제의 특정 금속이온에 대한 선택적 흡착능을 파악하기 위하여 수은과 구리의 복합상 용액을 제조하였다. 수은과 구리를 각각 0.2 mmol/l를 제조하여 0.01 g의 시료에 용액 100 ml을 혼합하였다. 나머지 과정은 단일 금속이온 용액의 흡착실험과 동일하였다.

### 나. 막분리공정

재침전법으로 처리된 폐수를 정밀여과 공정을 거친 뒤 공정수로 재활용하기 위해서는 역삼투막 공정을 거쳐야 한다. 이러한 역삼투막 공정을 설계하기 위해 상용의 RO막으로 기본실험을 수행하여 폐수 재활용 공정설계를 위한 설계 Data를 제공하기 위해 평판형 Test Cell를 꾸몄으며 구리 중금속에 대한 실험을 하였다. 이 실험에서는 상용막인 HR-95pp와 HR-98pp를 사용하였고 구리이온 농도 2000ppm을 원수로 하여 압력에 따른 변화를 측정하였다. 유속은 250ml/min으로 고정하였다. 또 pilot 규모의 역삼투막 장치를 설치하였고 구리와 철의 농도 2000 ppm의 원수를 사용하여 압력에 따른 변화를 측정하였다. 이때의 유속의 양은 1l/min으로 고정하였다. Data를 처리하기 위해 Solution-Diffusion model를 사용하였고 다음과 같다.

$$J_s = B(C_m - C_p)$$

B 는 용질의 투과상수,  $C_m$  은 membrane에서의 용질 농도,  $C_p$ 는 permeate에서의 용질 농도이다.

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi)$$

여기서 A는 물의 투과상수,  $\Delta P$ 는 작동 압력,  $\Delta \pi$ 는 삼투압이다. 따라서 배제율은 다음과 같다.

$$\text{Salt Rejection}(R) = \frac{1}{1 + B/A(1/(\Delta P - \Delta \pi))}$$

그리고 시료 분석은 AA를 사용하였고 결과는 Fig35, Fig36, Fig37에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 액상에서의 중금속 이온제거

메조포러스 실리카를 이용한 기존의 중금속 흡착은 주로 중금속 이온에 대하여 최대 흡착 등온값을 찾고자 하였다. 본 연구에서는 기공특성이 다른 지지체에 결합된 기능기의 함유량에 따른 중금속 흡착능을 비교하였다.



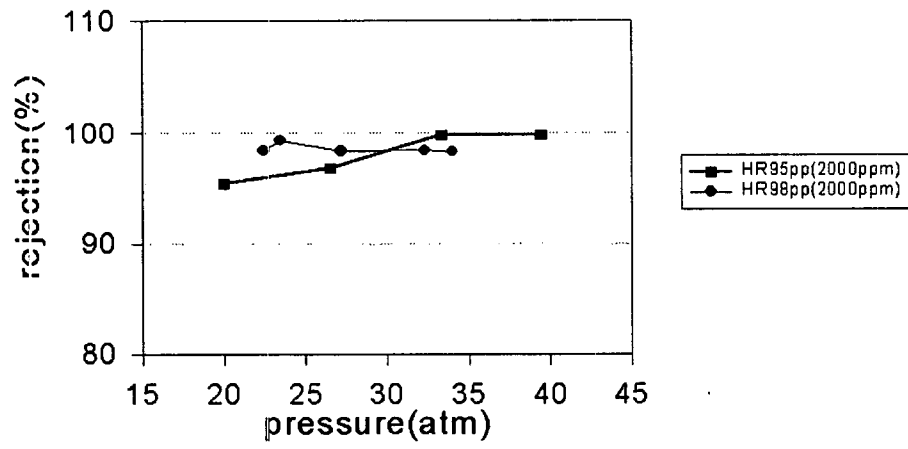


Fig. 35. Test cell에서의 Cu 이온의 배제율

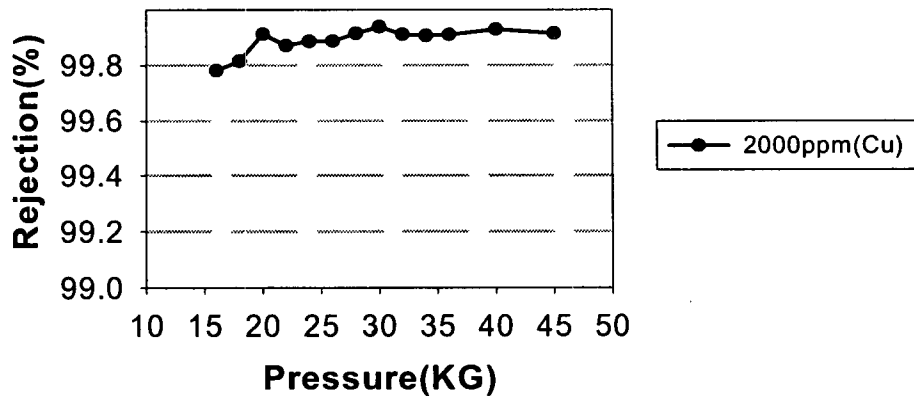


Fig. 36. Pilot에서의 Cu 이온의 배제율

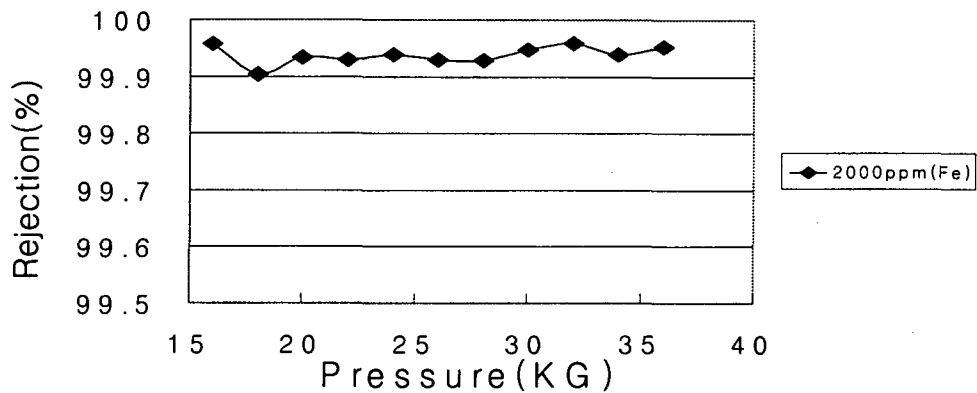


Fig. 37. Pilot에서의 Fe 이온의 배제율

흡착실험결과, 흡착제내의 mercapto 함유량이 증가할수록 금속이온에 대한 흡착량이 증가하였다. 본 연구대상 시료 중 가장 흡착능이 좋은 MP-MSh-T10의 경우, 구리와 카드뮴은 각각 0.14 mmol/g, 0.11 mmol/g을 흡착하였으며, 납은 0.25 mmol/g, 수은은 1.2 mmol/g을 흡착하였다(Fig. 41). 수은에 대한 mercapto 기능기의 친화도는 구리, 카드뮴의 10배, 납의 5배 이상을 보였다. 비교 흡착실험을 실시한 기능기를 부착하지 않은 MSd, SBA-123, CS는 중금속을 흡착하지 않았다.

MP-MSd 계열의 흡착제를 이용한 수은 흡착의 경우, MP-MSh 계열의 흡착제에 비하여 흡착능이 떨어졌다. MP-MSh에 비하여 mercapto 밀도가 작은 MP-SBA 흡착제는 흡착량이 작았다. MP-CS는 MP-SBA에 비하여 mercapto 밀도는 크지만 작은 표면적(293 m<sup>2</sup>/g)과 기공의 균일성이 떨어져서 중금속 이온과 가용 기능기 사이트의 접촉이 이루어지지 않아 흡착능이 떨어졌다.

기공내 금속이온의 확산은 기공내의 굴곡에 따른 이동과 구조적 장애 등에 영향을 받는 분자확산과 기공벽과의 충돌로 인한 Knudsen 확산, 표면에서의 확산 등의 복합 확산으로 이루어진다. 5 Å 미만인 금속이온의 경우, 기공내로의 침투를 위해서는 어느정도 이상의 기공크기를 요구하게 된다. 흡착제의 기공 크기가 상대적으로 작은 경우에는 (본 연구에서는 2 nm 이하) 흡착이 진행되면서 양쪽 기공벽에 이미 흡착된 입자들로 인하여 기공입구에서는 기공내부로의 입자 침투와 관련이 있는 경계 효과가 작용하게 되고, 기공내부에서는 구조적장애 효과가 작용하게 된다.

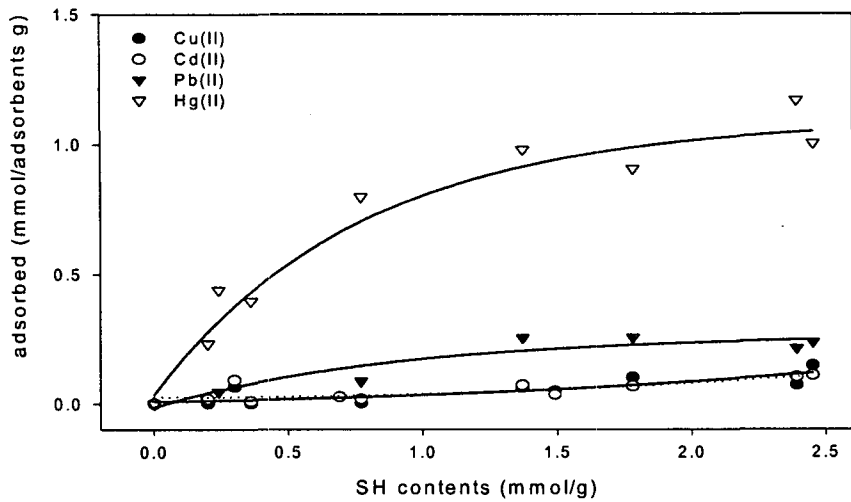


Fig. 38. Adsorption test for singular heavy metal ion solution.

따라서 기공의 크기면에서 보면, 흡착제의 기공크기가 2 nm 이하의 기공을 지닌 흡착제(MP-MSd-T, MP-MSd-1)에서는 전체 수은이온이 기공내부로 접근을 하지 못하여 Hg/S<sub>H</sub> 몰비가 상당히 떨어졌다. 2~2.5 nm인 MP-MSh-T05, MP-MSh-T10 등은 mercapto 함유량이 높으며 흡착능이 좋은 것으로 나타났다. 그러나 5.5 nm 정도의 기공을 보이는 MP-SBA의 경우는 mercapto 함유량이 0.2~0.3 mmol/g 을 보여 금속이온의 흡착이 상당히 작았다. 이와 같은 작은 기공크기로 인한 구조적 장애는 기공크기 증가와 기공의 균일성 향상으로 감소할 수 있다.

금속이온과 mercapto의 몰비인 Hg/S<sub>H</sub>는 0.5~1를 보였고, 구리와 카드뮴은 ~ 0.05를 보였다. 1:1의 Hg/S<sub>H</sub> 몰비는 기능이 1.0 mmol/g 이하인 영역에서 나타났다. 또한 수은과 납의 경우는 1.2 mmol/g 이상의 기능을 함유한 흡착제에서 흡착량 증가폭이 점점 감소하였다. 즉 1.2 mmol/g 까지는 Hg/S<sub>H</sub> 몰비가 1:1을 보이다가 그 이상에서는 비가 감소하여 가용 기능기들이 잔류하게 되었다. 이는 두 개의 금속이온이 두 개의 mercapto 그룹과 가교결합을 하기 위해서는 Fig. 42의 하단 그림처럼 기능기들이 bi-dentate 이상의 구조를 보이며 밀집하여야 한다.

Mono-dentate 구조를 보이는 사이트가 많아질수록 금속이온과 결합하지 못하고 잔류하는 기능이 발생하여 금속이온/S<sub>H</sub> 몰비가 감소하게 된다. 즉 mercapto의

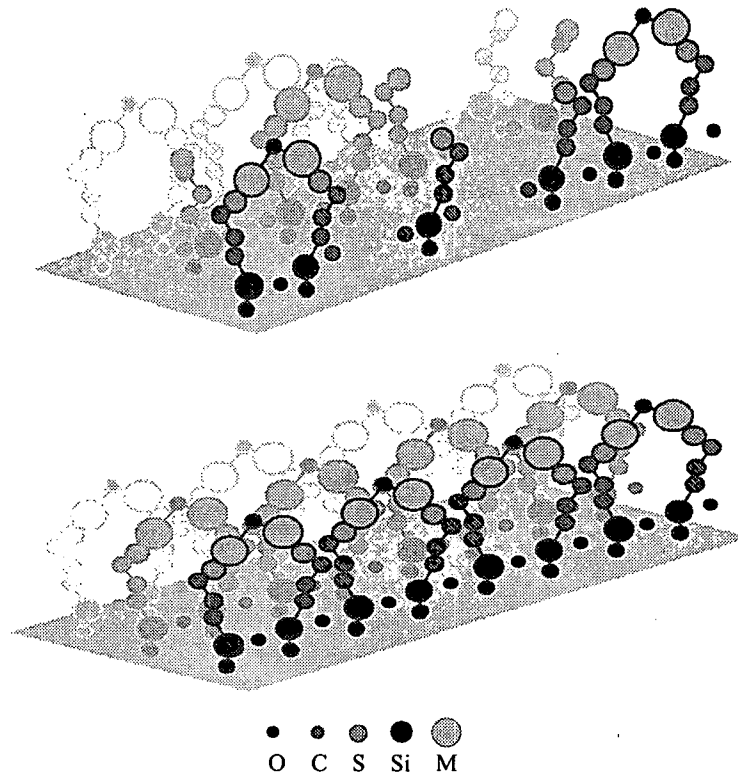


Fig. 39. Disordered (top) and close-packed (bottom) surface coverage of metal ion adsorbed mesoporous silicas.

함유량이 1.2 mmol/l 이상에서는 mono-dentate 구조가 많이 발생하였다고 볼 수 있다. 또한 흡착능 증가율의 감소는 mercapto 기능기 함유량의 증가로 인한 흡착제의 친수성의 감소의 영향도 고려할 수 있다.

흡착제에 수증기가 흡수되는 양을 자기서스펜전 저울(magnetic suspension balance)로 측정하였을 때, mercapto 함유량이 증가할 수록 수분의 흡수량과 흡수 속도가 감소하였다. Mercapto의 특성상 강한 소수성을 지니게 되어 금속이온 수용액과 접촉이 이루어지지 않아, 물질전달계수가 증가하게 된다. 이를 개선하기 위해서는 친수성을 띄는 아민 기능기를 이용하여 mercapto 기능기를 지닌 흡착제의 친수성을 향상시킬 수 있다. 그러나 금속이온을 흡착시키는 주요 기능기인 mercapto 그룹의 표면농도가 감소하기 때문에 기능기간의 최적 제조비를 찾아야 한다.

나. 수은/구리의 이성분계 중금속 용액에 관한 흡착

제조된 흡착제의 특정 중금속에 대한 선택성을 파악하고자 이성분계 수은/구리의 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험 결과는 Fig. 40과 같으며, 기능기 밀도가 큰 MP-MSh-T10이 가장 좋은 흡착결과를 보였다. 구리는 단일이온인 경우의 16%정도인 0.026 mmol/g이 흡착되었고, 수은은 단일이온 흡착량보다 약 40%정도 감소한 0.76 mmol/g이 흡착되었다. 선택적인 흡착면에서는 수은이 구리보다 mercapto 그룹에 약 29배 정도 높은 친화도를 보였다. 이성분계에서의 수은흡착은 단일이온 흡착시에서 발견되었던 흡착량 증가률의 감소 현상은 나타나지 않았다. 기능기를 1.2 mmol/g 함유한 지점의 Hg/S<sub>H</sub> 몰비를 계산하면 기능기 하나 당 0.25개의 수은이온을 흡착하는 결과를 얻었다. 이는 단일성분계에서의 흡착보다 작은 값으로, 즉 수은과 구리의 경쟁반응으로 전반적인 흡착제의 기능기 활용이 감소하여 단일금속 흡착에서 보다 흡착능이 떨어지는 것으로 고려된다.

흡착제의 분배계수를 계산하였을 때, MP-CS, MP-SBA에 비하여 MP-HMS가 보다 나은 흡착제임을 알 수 있었다. 분배계수는 흡착평형 후 액상에 잔류중인 금속의 양( $\mu\text{g/ml}$ )과 흡착제 1 g에 흡착된 금속이온의 양( $\mu\text{g/g}$ )의 비로 계산하였다.

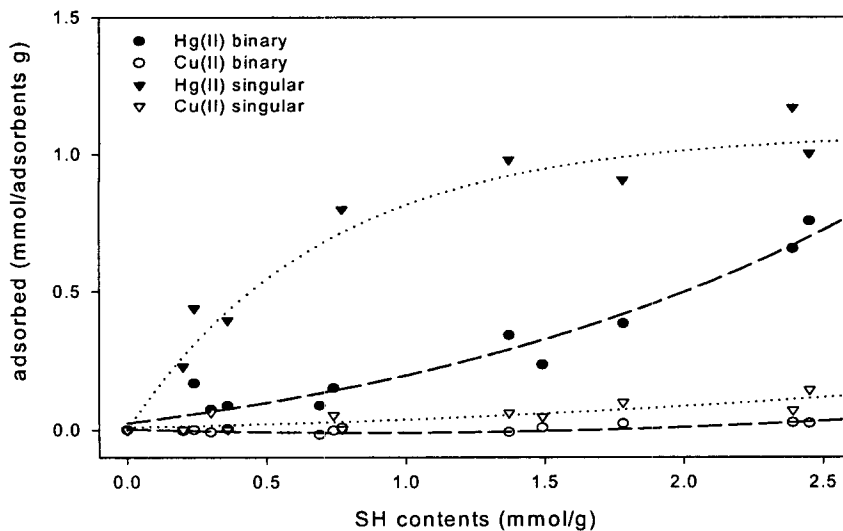


Fig. 40. Adsorption test for singular and binary heavy metal solution.

MP-MSh-T10의 경우, 각 금속이온에 대하여  $K_d$  (ml/g)=5,400 ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 4,000 ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 12,000 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), 143,000 ( $\text{Hg}^{2+}$ )을 보여 수은이온에 대하여 선택적인 흡착능을 지니고 있음을 알 수 있었다. 수은에 대한 분배계수를 살펴보면, MP-SBA-103은 24,000 ml/g인 반면 MP-CS는 4,000 ml/g를 보이고 있어서 MP-MSh-T10에 비하여 선택적 흡착능이 떨어짐을 알 수 있다. 이성분계 실험에서는 단일상 흡착에서보다 1/3 정도의 적은 분배계수를 나타내었다.

단일 금속이온과 이성분계 금속이온에 관한 흡착실험 결과, 지지체의 기공크기가 3 nm 이상이면 기공의 균일성과 결정자크기가 작을수록 framework porosity에 해당하는 3 nm의 기공내부의 기능기 함유량이 증가하고 textural porosity로 인한 기공의 기능기 부착이 증가하고 이로 인하여 중금속 흡착량이 증가하였다.

#### 다. 막분리공정실험

그래프에서 나타난 바와 같이 Test cell과 Pilot에서 높은 배제율을 보여주고 있다. 이는 분리막법의 높은 효율성을 제시한 것이라 하겠다. 또한 Pilot scale의 결과에서 보면 실제 공정에 적용하였을 때, 처리된 폐수가 공정수로 사용될 수 있음을 알아낼 수 있다. 이는 전 공정의 경제적인 측면과 함께 고려해준다면 수질 환경의 개선 및 수자원의 효율적 이용을 달성하기 위한 방법으로써 충분하다고 본다.

## 6 절 폐수 처리를 위한 광촉매 및 플라즈마 반응시스템 개발

### 1. 서론

최근 산업의 고도화에 따라 맹독성 유기용제를 필요로 하는 공정이 증가하고 있으며 이에 따라 필연적으로 공정의 말단에서는 잔류 유기용제를 포함하는 산업폐수를 방출하게 된다. 그러나 이와 같이 배출되는 독성 유기용제는 하천과 지하수를 오염시키며, 인간의 삶을 포괄하는 주변 환경과 생태계에 미치는 영향이 극히 위험한 수준에 이르고 있음이 밝혀지고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 이러한 환경유해 유기용제의 배출과 처리에 지대한 관심을 보이기 시작하였으며, 이에 따라 모든 산업공정상에서 유독성 유기용제 배출을 최소화하는 기술의 확보에 주력해 왔다. 실제로 선진 각국의 최근 연구동향은 앞서 기술한 바와 같이 공정상에서 배출되는 유독성 용제를 무해하게 처리하여 배출할 수 있는 기술의 개발에서 공정상에서 유기용제를 포함하는 산업폐수를 완벽히 처리하여 공정에서 재활용할 수 있는 기술의 개발쪽으로 연구개발의 무게 중심이 옮겨가고 있다. 이러한 관점에서 기존의 공정을 보다 효율적이고 경제적으로 대체할 수 있는 것으로 전세계적인 관심을 끌며 주목받고 있는 기술이 고도산화법(Advanced Oxidation Process)이다.

고도산화법이란  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ , 광촉매/UV의 조합이나 fenton reaction을 이용하여 산화력이 강한 OH라디칼을 발생시켜 이것의 산화력을 이용하여 폐수내 유기물을 산화-분해하는 방법이다. 이 방법은 폐수가 발생하는 현장에서 상온, 상압하에서 폐수내 유기물을 완전히 분해하여 mineralization할 수 있는 기술적 효용성뿐만 아니라, 협소한 부지에 설치가 가능하고 설치에 대한 초기 투자비가 저렴하며 사용되는 에너지에 대한 요구량이 적다는 경제적인 가치 또한 지니고 있다.

이와 같은 고도산화법 중에서  $TiO_2$ 계 광촉매와 태양광에 포함된 자외선의 에너지를 이용하여 폐수내 유기용제등의 유기물을 산화-분해하는 기술이 경제적 효율성 및 처리 공정 후의 부산물에 의한 이차오염이 발생하지 않는 점 등으로 인해 그 기술적 가치의 중요성을 인식한 전세계 연구자들의 집중적인 연구대상이 되고 있다. 또한 이 기술은 폐수내의 독성유기물의 산화-분해 처리능력 뿐만 아니라 기체 상에서의 응용이 가능하여 실내의 악취제거와 VOC의 완벽한 제거가 가능하다는 점에서 이 기술의 기체상의 응용에 관한 연구개발 역시 주목을 받고 있다.

최근 들어 플라즈마 반응을 이용하여 광활성 무기 산화물인  $TiO_2$  관련 물질들의

합성에 관한 여러 연구들이 진행되고 있는데 플라즈마 발생 형태 및 source와 분위기 가스의 조성 등에 따라 무정형에서부터 anatase, rutile에 이르는 서로 다른 상들의 TiO<sub>2</sub> 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다. 특히 산 존재하에서 플라즈마에 의한 Anodic Oxidation을 수행하여 광촉매 활성을 보이는 다공성의 anatase형 TiO<sub>2</sub>가 제조되었다는 보고 및 헬륨 및 알곤 환경하에서 Ti 스퍼터링을 수행하여 상온에서 결정형 TiO<sub>2</sub>를 제조했다는 보고는 매우 고무적인 것이라 할 수 있다.

TiO<sub>2</sub> 박막 제조에 있어 플라즈마를 이용한 증착법이 대두되고 있는 이유는 기존의 습식법에 의해 제조된 박막들이 기판에 대한 접착력에 있어 문제점이 제기되고 있기 때문이다. 이러한 박막의 약한 접착력을 극복하고자 강한 산처리 등을 통하여 기판의 표면을 개질시키는 방법이 주로 도입되고 있으나, 산처리 공정의 도입에 따른 환경 비친화성이 문제되기 때문에 이를 대체할 수 있는 새로운 박막제조법이 필요로 되고 있다. 플라즈마를 이용한 증착법은 유리기판 등의 표면에 존재하는 -OH기와 플라즈마 상에서 활성화된 증착물의 화학결합에 의해 박막이 형성되기 때문에 산과 같은 유해한 물질의 도입 없이도 매우 강한 결합력을 가지는 박막을 제조할 수 있어 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다.

아직 상용화에 근접한 성과들이라 할 수는 없지만, 플라즈마 증착법을 이용함으로써 촉매활성 및 물성 향상, 제조공정의 경제성 향상 등의 방향으로 매우 긍정적인 결과들이 도출되고 있어 이에 대한 집중적인 연구가 필요한 시점에 있다. 특히, 폐수처리용 광촉매 시스템에 적용할 수 있는 분말 및 박막 형태의 촉매를 제조하기 위한 플라즈마 기술 연구가 가장 우선적으로 수행되어야 할 것으로 보이며, 박막형 촉매의 경우 대면적 박막 제조가 가능해야 하기 때문에 이에 적합한 플라즈마 증착법의 개발이 시급히 요구된다 할 수 있다.

## 2. 이론적 배경

### 가. Sol-Gel법에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 제조

폐수에 포함되어 있는 난분해성 유기물의 분해반응을 위한 광촉매 물질로는 ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 반도체 물질들이 있으나 활성이나 안정성 등을 고려할 때 TiO<sub>2</sub>가 가장 적합한 촉매로 인식되어 오고 있다. TiO<sub>2</sub>는 결정구조에 따라 anatase, rutile 및 brookite로 구분되는데 이중 anatase와 rutile이 광촉매로서의 활성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. rutile의 경우 H<sub>2</sub>O에 의한 N<sub>2</sub>의 NH<sub>3</sub>로



의 환원반응과 같은 특수한 경우에 대해 높은 활성을 보이고 있으나, 페놀, 염화계 탄화수소, 알데히드, 시안계 화합물 등과 같은 대부분의 유기물 분해 반응에 있어서는 anatase가 rutile보다 활성이 우수한 것으로 보고되어 있다. 그러나 이러한 anatase는 rutile에 비해 안정성이 떨어져 rutile로의 전이가 쉽게 발생한다. 이러한 전이는 비교적 낮은 온도에서 형성되는 anatase 입자들의 응집에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서 폐수 처리용  $TiO_2$  광촉매 제조에 있어서는 anatase가 rutile보다 높은 비율로 존재하게 하는 것이 가장 중요한 요소라 할 수 있다. Sol-Gel법은 촉매나 기타의 분말 제조에서 원하는 물성을 비교적 자유롭게 조절할 수 있는 다양한 장점을 제공함으로써 광촉매로서의  $TiO_2$  제조에도 널리 이용되고 있다. 특히 이러한 Sol-Gel법을 이용하여  $TiO_2$  광촉매를 제조하는데 있어서 anatase의 존재 비율을 높이기 위해서는 입자들의 응집되는 정도를 줄여야 하는데, 본 연구에서는 촉매 제조시 건조 과정으로 동결 건조법을 도입하여 촉매 입자들의 응집 및 접촉 정도를 줄임으로써 이러한 효과를 얻어내고자 했다. 또한 stearic acid(이하 STA)와 같은 킬레이트제를 사용하여 Ti-STA 층상 구조를 형성하여 층간 거리를 넓힘으로써 응집 억제 효과를 얻어내려는 시도를 수행하였다. 이 외에도 용액의 pH 조절을 통해 중합반응의 진행속도 및 입체적 방향을 제어함으로써 촉매의 기공 구조 및 크기를 조절하려는 노력을 수행하였다.

## 2. Plasma 반응법에 의한 $TiO_2$ 광촉매의 제조

일반적으로 PECVD와 같이 플라즈마 발생을 통한 화학증착법은 RF 플라즈마를 주로 이용한다. 일반적인 직류(DC)전원을 플라즈마 발생용 전원으로 사용할 경우 증착기판이 부도체일 때 플라즈마의 안정적 유지가 어려워지는데, 이는 인가전압이 플라즈마 유지전압보다 높더라도 부도체 표면에 형성되는 표면전하로 인해 실제 전극간에 형성되는 전압은 플라즈마 유지전압보다 떨어지게 되기 때문이다. 이와 같은 문제점은 Radio Frequency 이상의 교류(AC)전원을 사용함으로써 해결할 수 있다[5]. 여기서 Radio Frequency 이상의 고주파수가 필요한 이유는 부도체기판상의 표면전하가 시간상으로 대략  $1 \mu\text{sec}$  안에 형성되기 때문에 전원 극성의 변화 주파수가 이보다 빠른 최소  $1 \text{MHz}$  이상이 되어야 하기 때문이다. 일반적으로 민간인이 사용할 수 있는 Radio Frequency는  $13.56 \text{MHz}$ 인데, 이는 전원의 효율성 측면에서도 최적치에 근사한 값이기 때문에 대부분의 플라즈마 발생용 RF 전원은  $13.56 \text{MHz}$ 를 사용한다. 이와 같은 RF 전원을 이용할 경우, 고주파 방전 형성에 따른 방

전 챔버의 임피던스 저감으로 보다 많은 전류(결과적으로 전력)를 챔버내로 공급할 수 있어, 플라즈마 밀도를 보다 높이는 동시에 플라즈마의 안정성도 확보할 수 있게 된다. 이와 같은 플라즈마 물성의 향상은 반응물의 활성화나 분해를 보다 효과적으로 촉진시켜 화학반응을 보다 효과적으로 진행시키고, 증착두께의 균일성과 같은 증착품질의 향상이나 증착공정의 제어 효율 등을 높이는 효과가 있어 스퍼터링, 에칭, 기상화학증착, 플라즈마 중합 및 표면개질 등, 플라즈마를 사용하는 대부분의 소재 공정에서 RF 플라즈마가 사용되고 있다. 또한 RF 방전은 방전 압력이 최소 1 mTorr 까지 낮아져도 플라즈마를 안정적으로 형성시킬 수 있어 반응물들의 평균 자유 경로를 줄임에 따른 불필요한 부반응들의 억제 효과도 기대할 수 있어 고순도를 요하는 소재합성 공정에 적극적으로 응용되고 있다.

RF 플라즈마를 이용한  $TiO_2$  촉매합성 공정에 있어서는 대부분이 스퍼터링을 이용한 박막형 촉매의 제조에 관한 연구들이 주류를 이루고 있다. 특히 Okimura 등의 일본측 연구진이 발표한 연구성과들을 보면, 별도의 소성공정이 없이도 결정화를 이룰 수 있는데다가 He이나 Ar 등 불활성 배경가스들을 바꾸거나 섞어줌에 따라  $TiO_2$ 의 결정특성이 변화한다는 점에서 매우 괄목할만한 결과들을 보여주고 있다. 하지만, 이 기술은 박막의 표면 분포상에서 결정분포 및 박막두께의 균일성이 떨어진다는 문제점이 있으며 무엇보다도 광촉매라는 측면에서의 상용화를 고려한다면, 대면적 박막제조 기술로서 스퍼터링 장비의 스케일업이 매우 어렵다는 한계가 있다. 이는 폐수나 VOC 정화용 광촉매 박막의 제조를 위해서는 균일한 성분과 두께의 대면적 박막제조가 가능해야 하는데, 이러한 균일성을 확보하기 위한 대용량 스퍼터링 장비의 설계가 매우 어려운데다가, Ti source로서 고순도의 Titanium 금속을 사용하기 때문에 공정의 경제성 측면에서도 문제가 될 수 있기 때문이다.

반면 PECVD는 Sputtering에 비해 장비가 간단해, 스케일업이 용이할 뿐 아니라 Ti 전구체로써 Ti 유기금속착체나  $TiCl_4$  등의 비교적 저가의 물질을 사용할 수 있으며 스퍼터링의 문제점인 표면분포상에서의 박막의 비균일성을 개선할 수 있다는 점에서 대면적 광촉매 박막제조에 보다 적합한 기술이라 할 수 있다. 게다가, 최근에 대두되고 있는 상압 Corona/Glow 방전을 이용한 정밀증착 기술이 PECVD 형태를 기본으로 한다는 관점에서 공정의 상압조업이 가능하다는 점을 고려한다면 보다 현실성 있는 광촉매 박막제조 기술이라 할 수 있다.

지금까지 PECVD를 이용한  $TiO_2$  박막제조에 관한 연구들[6]은 많이 있어 왔으나 앞서 Okimura 등의 스퍼터링을 이용한 연구들 처럼, 배경가스 변화에 따른 결정성, 박막두께 등의 변화등에 대한 연구들이 전무한 상황이며, 합성된 박막들의 광촉매

로서의 평가 등이 미흡한 상황에 있다. 일반적으로 He이나 Ar 배경가스에서의 플라즈마는 보다 강한 에너지를 지니는 전자들 혹은 광자들을 만들어내기 때문에 일반적인 PECVD 환경과 비교했을 때 보다 증착반응을 촉진시킬 수 있을 것이라 예상할 수 있으며, 스퍼터링에 의한 기존 연구들[2]에 근거한다면, 증착도중 입자들의 표면거동에 영향을 주어, 다른 형태의 결정화 거동을 보일 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

마지막으로  $TiO_2$  분말의 제조에 있어서도 높은 산화력을 지니는 산소 활성종을 발생시킬 수 있다는 점에서 분말축매의 소성공정으로 RF 플라즈마의 도입이 가능하다고 판단되며 이를 통한 저온소성의 실현도 기대할 수 있다. 여기에 있어서도 박막 축매에서처럼 배경가스의 변화에 따른 축매의 물성 변화에 관한 연구를 시도해보아야 할 필요가 있다 말할 수 있다.

### 3. 실험 방법

#### 가. Sol-Gel법에 의한 $TiO_2$ 광축매의 제조

##### (1) 동결건조법의 도입

- Titanium isopropoxide를 isopropyl alcohol에 섞은 후 상온에서 stirring하면서 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축중합 반응을 시킨다.
- 침전된 gel을 aspirator를 이용하여 여과시킨다.
- 시료를 24hr동안 동결건조기(Taitec, VD500F)를 이용하여 건조시키고 400~800°C에서 4hr동안 소성시킨다.

##### (2) 킬레이트제의 이용

- $Ti(OPr)_4$  : STA : iso-propanol = 1 : X : 26 으로 혼합한다.(X = 0, 0.6, 1)
- 상온에서 stirring하면서 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축중합시킨다.
- 침전된 gel을 여과시킨 후 24시간 동안 건조시키고 400~700°C에서 소성시킨다.

##### (3) 졸의 pH 조절을 통한 축매의 제조

- 가수분해를 시작하기전,  $HNO_3$  및  $NH_4OH$ 를 사용하여 pH를 2, 4, 6, 8로 각각 조절한 후 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축중합 반응을 시킨다.

- 침전된 gel을 여과시킨 후 24시간 동안 건조시키고 400°C에서 소성시킨다.

이렇게 합성된 일련의 촉매들은 XRD(Rigaku, MAX2)를 이용하여 결정성을 평가하고 BET(Micrometrics, ASAP 2010)를 이용, 비표면적 및 기공부피를 측정하였다.

#### 나. Plasma 반응법에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 제조

본 연구에서는 Fig. 41와 42와같은 RF 플라즈마 장비를 설계하고 제작하였다. Fig. 41은 박막형 촉매 제조용 PECVD 장비이며, Fig. 42는 분말형 촉매의 플라즈마 처리를 위한 장비이다.

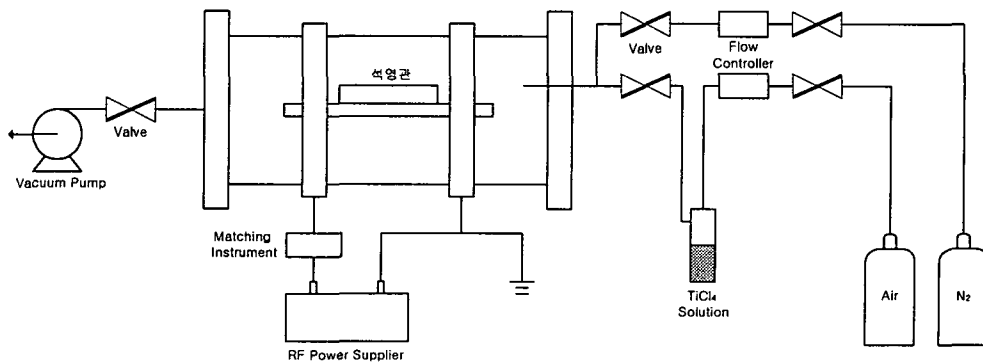


Fig. 41. The Instrument for the Synthesis of Film-type TiO<sub>2</sub> Catalyst Using RF Plasma Techniques

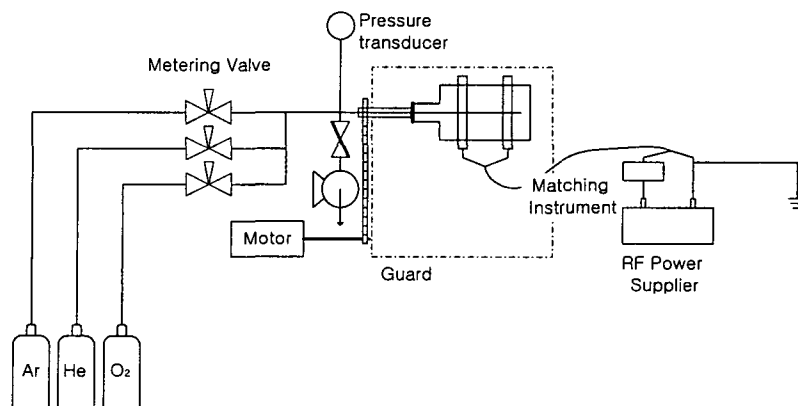


Fig. 42. The apparatus for preparing of TiO<sub>2</sub> powder using RF plasma

#### (1) TiO<sub>2</sub> 박막의 제조

TiO<sub>2</sub>의 전구체로는 Ti(OPr)<sub>4</sub> 수용액을 사용하였으며 산화제인 산소와 혼합되는 배경가스로 He, Ar의 비를 조절함으로써 TiO<sub>2</sub>의 결정 형성에의 영향을 평가하고자 했다. 기판으로는 일반적인 유리 기판을 사용하였으며, 방전 압력 120-500 mTorr, 기판 온도 200~400℃, RF Power 50 W 입력에서 한시간 동안 증착을 수행하였다.

#### (2) TiO<sub>2</sub> 분말의 제조

RF 플라즈마 처리를 위한 소성 과정 전 단계까지의 분말 제조는 sol-gel법을 이용하였다. TiO<sub>2</sub>의 전구체로 사용한 titanium tetraisopropoxide 62 ml를 용매인 iso-propanol 200ml에 30분간 용해시켰다(1). 그리고 킬레이트인 AcAc(Acetyl acetone) 21.5ml를 iso-propanol 200ml에 용해시켰다(2). (1), (2)과정을 통해 만들어진 두 용액을 50℃로 가열하면서 2시간 동안 교반시켰다. 여기에 증류수를 첨가하여 가수분해 및 축합 반응을 시켰다. 제조된 시료는 24시간 정도 숙성시킨 후 건조시켰다. 이렇게 해서 제조된 분말은 O<sub>2</sub>, He Ar으로 구성된 반응가스를 이용하여, RF power 100~200 W에서 2~4시간 동안 Rf 플라즈마 처리하였다.

### 4. 연구결과

#### 가. Sol-Gel법에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 제조

##### (1) 동결건조법의 이용

Fig. 43에 일반적인 오븐건조법과 동결건조법을 각각 이용하였을 때 합성된 TiO<sub>2</sub> 촉매들의 XRD 패턴을 나타내었다.

이 결과에서 알 수 있듯이 동결 건조법을 사용했을 때와 오븐 건조법을 사용했을 때 모두 anatase 결정만이 형성됨을 관찰할 수 있다. 하지만 결정 성장 정도의 측면에서 보았을 때 동결 건조법이 오븐 건조법에 비해 월등히 유리함을 알 수 있다. 이러한 동결 건조법의 anatase 결정 성장에 미치는 긍정적인 영향은 500~700 ℃의 소성을 거친 결과들을 통해서도 알 수 있었는데, 고온 소성에 따라 일부 rutile로의 전이가 관찰되긴 했지만 anatase의 결정 함율은 동결 건조법을 도입한 것이 오븐

건조법에 비해 월등히 많음을 알 수 있었다.

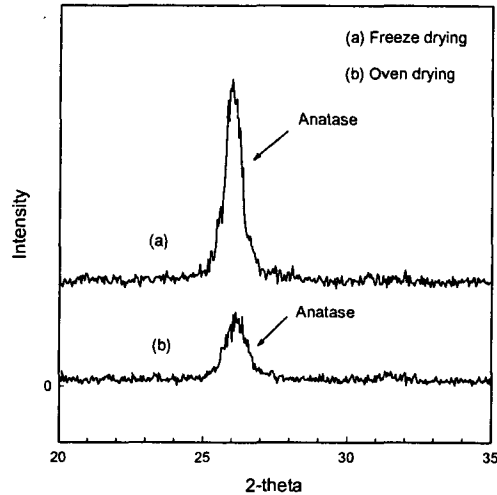


Fig. 43. XRD Patterns of  $\text{TiO}_2$  Prepared by Sol-Gel Method with (a) Freeze Drying and (b) Conventional Oven Drying Methods. (Each catalyst was calcined at  $400^\circ\text{C}$ .)

따라서 anatase 결정 형성 측면에서 동결건조법이 도입된 Sol-Gel법이 오븐건조법이 도입된 것에 비해 월등히 유리하다고 결론지을 수 있다.

## (2) 킬레이트제의 이용

Fig. 44에서는 킬레이트제로 STA를 도입했을 때의 실험 결과를 나타내었다. 이 결과에서는 앞의 동결 건조법을 도입했을 경우와 비교할 때 STA 첨가에 의해 anatase 형성이 크게 촉진되지 않는다는 것을 알 수 있으며  $600\sim 700^\circ\text{C}$ 의 고온에서의 anatase의 안정성이 급격히 저하하는 것을 알 수 있다. 이는 고온에서도 rutile로의 전이가 어느 정도 억제되는 동결 건조법의 결과와는 대조적인 결과라 할 수 있다.

하지만 STA 첨가에 의해 촉매 표면적과 같은 촉매 물성의 향상에는 매우 훌륭한 효과를 보이고 있는데 STA 첨가 비율이  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  기준으로 0, 0.6, 1일 때 BET에 의해 측정된 촉매의 비표면적이 각각 92, 110,  $210\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 증가하는 것을 알

수 있었다. 이와 같은 결과는 Sol-Gel법에 의한 금속 산화물 합성에 있어 킬레이트 첨가를 통한 기공부피의 증가에 대한 기존 연구[1]의 결과들과 일치하는 것이라 할 수 있다.

이상과 같은 결과들로부터 Sol-Gel법을 이용한  $TiO_2$ 의 제조에 있어서 동결건조법이 도입될 경우 anatase 결정의 성장 및 안정성 확보를 이룰 수 있으며 STA와 같은 킬레이트제를 도입할 경우 촉매 비표면적 향상을 이룰 수 있다고 결론지을 수 있다.

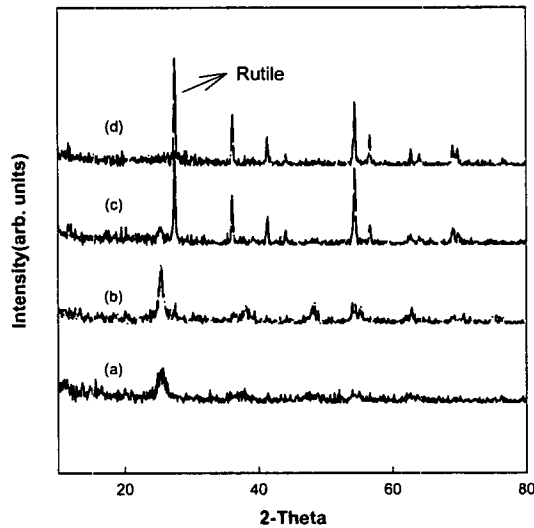


Fig. 44. XRD Patterns of  $TiO_2$  Prepared by Sol-Gel Methods with STA addition and Oven Drying. (The catalysts were calcined at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700 °C)

### (3) 상에서 pH 변화에 따른 촉매의 제조

Figure 45, 46은 산/염기 촉매 첨가에 의한 pH변화에 따른 입자의 비표면적과 기공부피의 변화에 주는 영향을 나타내었다. 이때의 소성온도는 400°C로 하였다. STA/Ti의 몰비는 실험상 얻어진 최적 몰비(X=0.9)로 일정하게 고정하고 pH를 변화시킬 때 상대적으로 높은 pH에서 비표면적과 기공부피가 증가함을 보이고 있다. 이는 pH의 변화에 의해 입자의 비표면적과 기공구조를 보다 효과적으로 제어할 수 있다는 것을 보이며, 이를 통해 적절한 산, 염기촉매의 첨가로 인한 비표면적이 보다 향상된  $TiO_2$ 를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

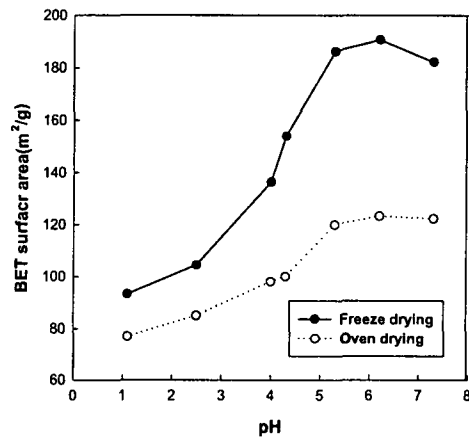


Fig. 45. BET surface area of the samples calcined at 400°C for 4 hrs (STA/Ti = 0.9)

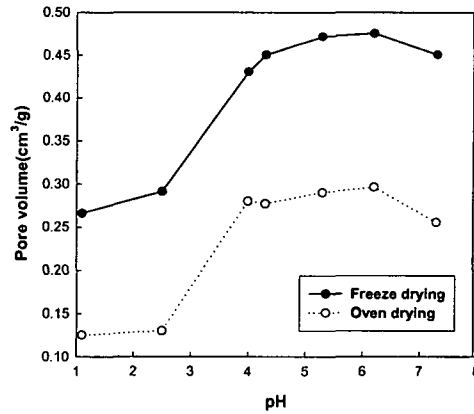


Fig. 46. Pore volume of the samples calcined at 400°C for 4 hrs (STA/Ti = 0.9)

(4) 제조된 촉매의 반응성 테스트

Fig. 47는 제조된 TiO<sub>2</sub>(pH 6.7, STA/Ti=1, 400°C 소성)와 Degussa사의 P25의 UV/TiO<sub>2</sub> 반응성 비교 결과이다. 반응조건은 초기농도 100ppm의 phenol, 200W UV Lamp, 0.4w% TiO<sub>2</sub>이다. 새로이 제조된 촉매(SEO)는 Degussa사의 P25와 비교하



여 반응시간 전 범위에 걸쳐 우수한 분해효율을 보여주고 있다. 이는 곧 제조방법의 차이에 의한 비표면적과 Anatase 결정성의 증가에 따른 광촉매적 활성 증가에 의한 효과임을 알 수 있다.

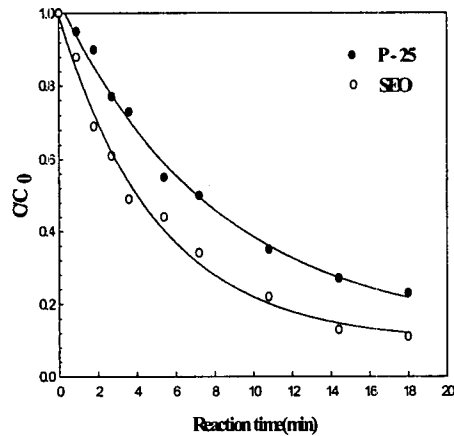


Fig. 47. The degradation of phenol by UV/TiO<sub>2</sub>(Phenol = 100ppm)

나. Plasma 반응법에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 제조

(1) TiO<sub>2</sub> 박막의 제조

(가) 플라즈마 효과

Fig. 48은 플라즈마를 처리한 경우와 처리하지 않은 경우의 박막에 대한 XRD 결과를 보여주고 있다. 플라즈마를 처리한 경우 Anatase (004)면뿐만 아니라 (101), (211)면과 더불어 Rutile 결정면까지 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 이는 플라즈마에 의하여 박막의 결정성이 변화될 수 있다는 것을 의미한다.

(나) 기판 가열온도에 의한 영향

Fig. 49의 XRD 결과와 Figure 50의 SEM 결과를 보면, 플라즈마가 존재하는 상황에서도 기판의 가열온도에 따라 서로 다른 결정상이 나타날 수 있음을 알 수 있

다. 이와 같은 결정상의 전이는 일반적인 열처리 과정에서 나타나는 Anatase와 Rutile 상전이 특성과는 다른 양상을 보이고 있는데, Fig. 49에서는 390°C의 저온하에서도 고온 안정성 결정인 Rutile상이 나타나고 있음을 알 수 있다.

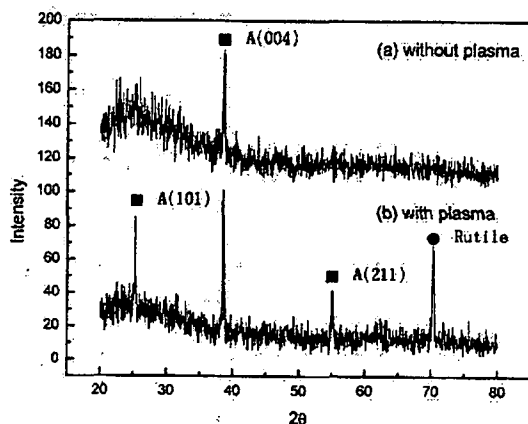


Fig. 48. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films deposited at the condition (a) without plasma and (b) with plasma, 120~150mtorr, temp.: 390°C

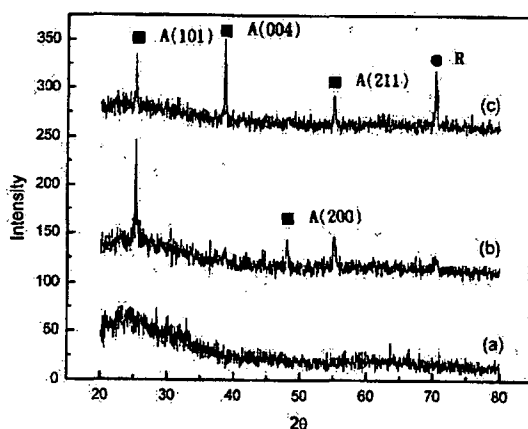


Fig. 49. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films deposited under plasma with varying substrate heating temperature. (A; anatase, R; rutile) (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 390°C, 120~150mtorr

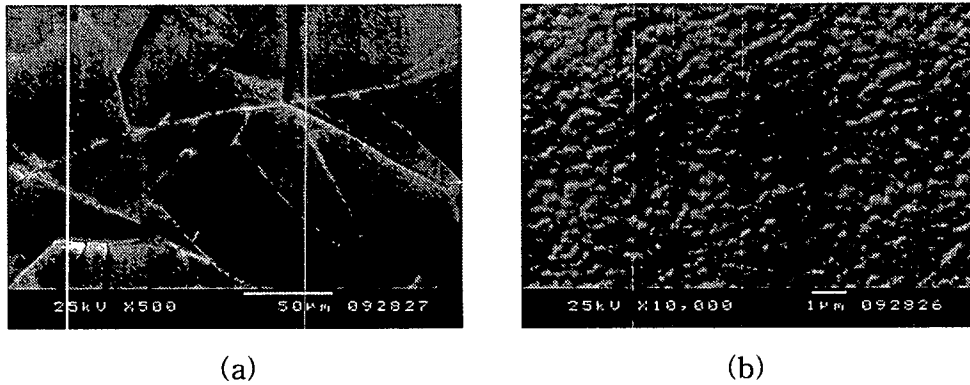


Fig. 50. SEM images of  $\text{TiO}_2$  films deposited at different substrate heating temperatures. (a) 200°C, (b) 390°C, 120~150mtorr

(다) 배경가스에 의한 영향

Fig. 51에서는 배경가스인 He과 Ar의 비율을 1:0, 0:1, 1:1로 바뀌가면서 증착실험을 수행한 결과를 나타내었다. 전체적으로, 배경가스를 사용함으로써 결정의 성장이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며 He을 사용했을 때는 Anatase (101)면이, Ar을 사용했을 때는 Anatase (211)면이 우세한 것을 알 수 있었다. 반면, He과 Ar을 1:1 혼합한 상태에서는 각각을 단독으로 사용했을 때보다 결정성이 떨어지며 Ar의 유량이 증가할수록 Rutile 결정 성장이 우세해지는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 배경가스의 영향은 배경가스의 조성에 따라 기판에 입사되는 이온의 종류와 에너지가 변화되기 때문인 것으로 보인다. He이 배경가스일 경우, 반응챔버 내에는  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$  이온이 증가하게 되어 이 이온의 입사에너지가 증가하게 되는데 이 활성종이 Anatase 결정 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 추측된다. 스퍼터링을 이용한 Okimura 등의 연구에서는,  $\text{Ar}^+$  이온이 기판과 충돌함으로써 O 원자를 이탈시키고 Ar이 도핑되면서 산소 결핍 site와 Ar site가 흡착점과 결정핵으로 작용하여 Rutile 결정을 성장시킨다고 보고한 바 있다. 본 실험에서의 Ar을 배경가스로 사용함에 따른 Rutile 결정성 성장의 우세함 역시 이렇게 설명될 수 있을 것으로 보인다.

또한 이러한 배경가스가 첨가됨에 따라 증착속도 역시 매우 큰 변화가 나타남을 알 수 있었는데, 390°C 증착온도에서 배경가스가 없었을 때와 He을 배경가스로 사용했을 때 각각 246.7, 37.2 Å/min의 증착속도를 보인 반면, Ar을 사용하였을 경우

같은 조건에서 678.3 Å/min의 매우 높은 증착속도를 보였다.

박막의 균일성은 Fig. 52에서 알 수 있듯이 매우 균일한 박막이 이 방법에 의해 형성되고 있음을 역시 알 수 있었다.

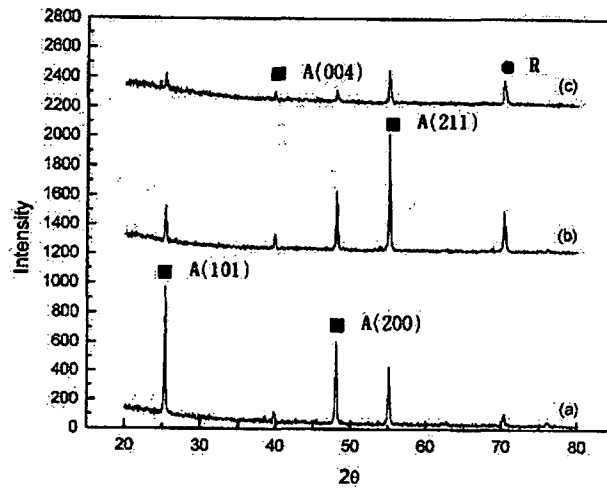


Fig. 51. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  films deposited at different He : Ar flow rates. (a) He 30sccm, (b) Ar 30sccm, (c) He 15sccm, Ar 15sccm. (A; anatase, R; rutile.), 480~500 mtorr, temp. 390°C

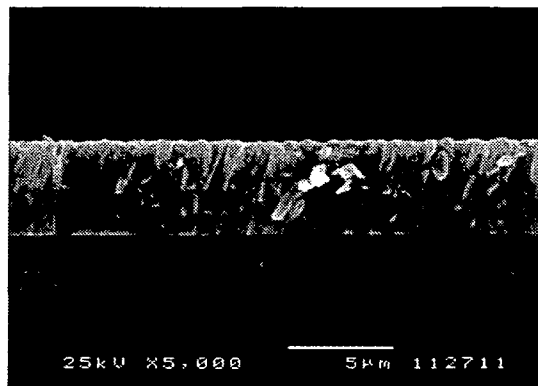


Fig. 52. SEM image of deposited  $\text{TiO}_2$  film's vertical plane.

## (2) TiO<sub>2</sub> 분말의 제조

Fig. 53은 소성과정 전까지 처리된 분말을 서로 다른 반응조건에서 RF 플라즈마 처리한 분말들의 XRD 결과이다. RF 플라즈마 처리한 분말의 경우 anatase 결정이 성장되기는 하나 소성 처리한 분말의 경우에 비해 결정의 성장이 매우 떨어짐을 알 수 있었다. 또한, 플라즈마 배경가스 조건을 달리 하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정형에 있어서도 차이점을 알 수 없었다. 플라즈마 처리한 TiO<sub>2</sub> 분말이 어떠한 상태로 존재하는지를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 54에 제시하였다. 반응조건에 상관없이 Rf 플라즈마 처리한 분말 모두 1400~1600cm<sup>-1</sup>에서 피크가 존재하였으며 이는 COO<sup>-</sup>에 해당한다. 이는 Rf 플라즈마 처리만으로는 전구체의 유기물을 완전 분해시키지 못했다는 것을 의미한다. 플라즈마에 의해 활성화된 이온들의 생존시간(life time)이 짧기 때문에 분말의 표면에는 영향을 미칠 수 있으나, 분말 내부까지 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 즉, RF 플라즈마 처리만으로는 TiO<sub>2</sub> 분말의 bulk성질까지는 바꾸지 못하는 것으로 사료된다.

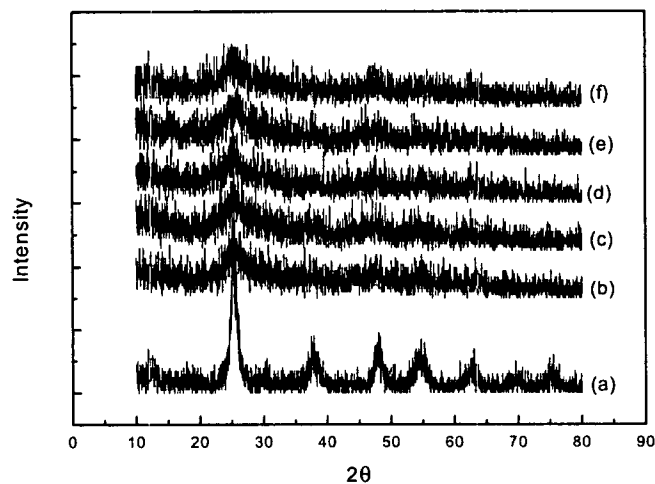


Fig. 53. XRD patterns of RF plasma treated TiO<sub>2</sub> powder at different conditions.(a) 400°C calcination, (b) O<sub>2</sub>, 100W, 2hr, (c) O<sub>2</sub>, 100W, 4hr, (d) O<sub>2</sub>, 200W, 2hr, (e) He/O<sub>2</sub>(1:1), 100W, 2hr, (f) Ar/O<sub>2</sub>(1:1), 100W, 2hr

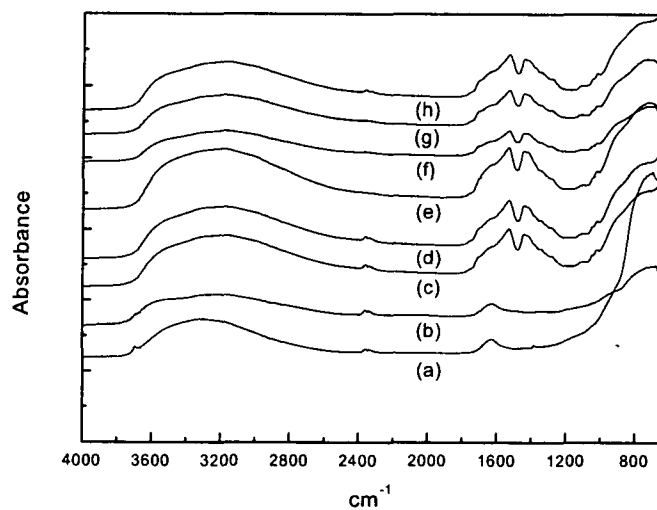


Fig. 54. FT-IR of Plasma Treated TiO<sub>2</sub> powders at different conditions. (a) Degussa P25, (b) calcination at 400°C, (c) after drying, (d) O<sub>2</sub>, 100W, 2hr, (e) O<sub>2</sub>, 100W, 4hr, (f) O<sub>2</sub>, 200W, 2hr, (g) He/O<sub>2</sub>(1:1), 100W, 2hr, (h) Ar/O<sub>2</sub>(1:1), 100W, 2hr.

여 백

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

### 1 절 연구개발 목표의 달성도

<무기물 침전/분리 수자원 활용공정 개발>

년도	연구목표	달성도	내용
1차년도 (98.12.1.- 99.9.30)	선행연구 보유기술 분석에 의한 구체적 확대 적용방안 마련 및 추가연구	100	선행연구 보유기술 : 철분 오염수의 알칼리화 및 침전 여과 공정 확대적용 분야 : 다양한 중금속 적용, 응집 기술과의 접목을 통한 미세입자 제거 공정의 다양한 응용
	자료수집을 통한 신규 요소기술의 발굴 및 연구	100	중금속, 멜라민, 골판지, CMP 폐수 등의 처리에 중점
	현장 적용 예비 대상 선정	100	다양한 실패수계에 적용(제지, 반도체, 농약, 화학, 도금 폐수계에 적용)
2차년도 (99.10.1.- 00.8.31.)	CMP 처리 기술 개발	100	실험실적 기술을 완성하고 산업 현장에 Pilot 설치 및 실험
	중금속 폐수 처리기술 개발	100	착염 형성에 의한 침강법과 여과법 혼용기술 개발
	Nitrate 처리 기술 개발	100	전기 영동 및 전기분해 복합기술에 의한 처리기술 개발
3차년도 (00.9.1.- 01.8.31.)	CMP 폐수 Pilot 현장 적용 공정 완성	100	실험실적 수준뿐 아니라 Pilot을 통한 CMP 폐수 정화 처리 기술의 최적화
	중금속 폐수 정화처리 기술 최적화	100	Cr, Cd, Pb 등의 다양한 중금속 폐수의 정화 처리기술의 확보 및 활용가능성 모색
	Nitrate 폐수 정화처리 기술 최적화	100	신규 Nitrate 폐수 정화 처리 기술의 개발
	다양한 폐수 처리를 위한 기술 공정 기초화	100	축적된 보유 연구 기술을 바탕으로 한 다양한 폐수 재이용 가능성 모색



<무기물 침전 고도막 수자원 활용공정 개발 (위탁과제)>

년도	연구목표	달성도	내용
1차년도 (98.12.1.- 99.9.30)	· 분리막 제조위한 기초연구 · RO 분리막 공정을 수행	100	· 문헌조사 및 mesoporous silica 제조를 위한 연구. · RO 분리막 Test Cell 제작 및 구리에대한 실험.
2차년도 (99.10.1.- 00.8.31.)	· 분리막 제조위한 기초연구 · RO 분리막 공정을 수행	100	· 기존의 silica보다 향상된 물성을 가지는 silica를 제조함 · Pilot 규모의 장치를 제작하고 구리 및 철의 공정설계 데이터를 확보
3차년도 (00.9.1.- 01.8.31.)	· 실제 중금속 성분들에 적용하여 향상된 물성을 가지는 분리막 제조를 위한 담체 제조 및 특성연구.	100	· 중금속 이온을 흡착/제거하기 위하여 아민기와 티올기가 결합된 bi-functional mesoporous adsorbents를 공중합법을 사용하여 제조

<폐수 처리를 위한 광촉매 및 플라즈마 반응시스템의 개발 (위탁과제)>

년도	연구목표	달성도	내용
1차년도 (98.12.1.- 99.9.30)	· 동결건조법 및 Stearic Acid 첨가법이 도입된 졸-겔법에 의한 분말형 TiO <sub>2</sub> 촉매의 물성향상 · RF 플라즈마를 이용한 TiO <sub>2</sub> 박막촉매의 제조	100	· 동결건조법과 일반 오븐건조법에 의한 결과 비교 · Stearic Acid와 Ti의 비율 조절에 따른 결과 비교 · 현탁식 반응기의 제작 및 모델폐수를 통한 반응기 테스트 수행 · RF 플라즈마 증착 설비 설계 및 제작 (증착실험에는 실패함.)
2차년도 (99.10.1.- 00.8.31.)	· 1차년도 졸-겔법에 pH의 산성 조절이 추가됨에 따른 분말형 TiO <sub>2</sub> 촉매의 물성향상 · RF 플라즈마를 이용한 TiO <sub>2</sub> 분말촉매의 제조	100	· pH 0.3 - 1.5에서 Stearic Acid와 Ti 비율을 변화시켜 가며 실험 수행 (동결건조법 도입) · 졸-겔법으로 제조된 분말의 소성방법으로 플라즈마 산화법을 시도함.
3차년도 (00.9.1.- 01.8.31.)	· pH의 염기성 조절에 따른 분말형 TiO <sub>2</sub> 촉매의 물성향상 · RF 플라즈마를 이용한 박막형 TiO <sub>2</sub> 촉매의 개발 및 촉매의 결정성장 제어	100	· pH 2- 7에서 Stearic Acid와 Ti 비율을 변화시켜 가며 실험 수행 (동결건조법 도입) · RF 플라즈마를 이용한 PECVD의 수행 및 He, Ar 등의 배경가스 변화에 따른 증착실험 수행

## 2 절 대외기여도

### 1. 기술적 측면

- 새로운 응집 방법을 통한 CMP 폐수 정화처리 공정 확립으로 Bench scale 의 know-how 획득
- 공정단계와 설비 규모를 1/3 이상 축소시킨 경제적 CMP 미립자 응집·여과 기술 개발 확보
- CMP 폐수 1톤/시간 처리 용량의 Pilot를 제작, 하이닉스 반도체(구:현대 전자산업(주)) 청주 공장에 설치하여 Pilot 운전 기술 확립
- 반도체 폐수의 정화처리를 위한 기술력 확보, 특성 평가 능력 및 DB 확보
- 전자 및 반도체 산업 처리수 재이용을 위한 기술 개발
- 폐수 중의 염 분리 침전 공정, 고도막 분리, 중금속 산화 및 침전 기술 등 국제경쟁력이 있는 독자적 청정 원천 핵심기술의 확보 및 축적
- 기존 공정의 수정 없이 간단히 적용할 수 있는 자원 재이용 기술의 보급 확대
- 단위 핵심기술의 시스템화 기술 능력 제고 및 시스템화 설계 기술 축적
- 공정의 생략 및 압축 기술의 응용 확대 연구 기반 조성
- 철화합물과 고분자를 이용한 독성 중금속 이온의 처리 기술 개발
- 새로운 중금속 불용화 침전 반응 및 공정 개발 기술 확립
- 전기영동 및 전기분해법을 함께 이용한 Nitrate 폐수 처리 기술의 개발
- 환원 촉매를 이용한 Nitrate 폐수 처리 기술 개발

### 2. 경제·산업적 측면

- PPMs 규제가 무역규제화 되는 경우 우리나라 상품의 수출경쟁력 제고
- ISO 14000 인증 획득 기술지원에 의한 간접 무역규제에의 대응
- 급성장하고 있는 국내 청정기술 산업 설비 및 설계기술 시장에서의 선진국 기술 예측 탈퇴 및 청정기술 산업의 수출 산업화
- 자원 재이용에 따른 수입원자재 대체 또는 절약 효과
- 폐수 발생의 원천적 저감 및 수자원 보호
- 공업용수 재이용을 통한 수자원 절약

- 무기물 분리 또는 처리 기술의 자립화 및 기술 수출

● 예상수익

- CMP 폐수 정화처리 기술은 3차년도 연구사업에서 준상용화 설비개발을 위한 대형 Pilot 실험을 실시키로 확정되어 진행 중에 있으며, 상기 기술이 국내외 유사 반도체 산업에 활용되어 연간 300만톤 이상의 CMP 폐수 정화 처리를 값싸게 이루어 20억원/년 이상의 자원절감이 이루어질 수 있음.
- 중금속 폐수 정화처리 기술은 각종 중금속들을 제거하기 위한 신기술로, 현장 적용을 위한 공정 개발 및 최적화 단계에 있으며, 도금 등의 다양한 사업장에 활용되어 사용될 경우 개발 후 5년 내에 연간 40억원의 예상 수익을 기대할 수 있음.
- 기타 염의 불용화 및 고도막 분리 공정 기술 개발을 통하여 확보된 신규 기술들이 국내 기업에 상용된다면 개발 후 5년이면 50억원/년 이상의 수익이 예상되며 중국 등지에 기술이전의 가능성이 있음.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 1 절 연구개발 결과

년도	연구 내용	연구 결과
1차년도 (98.12.1.- 99.9.30)	중금속 불용화 원형기술의 개발 · 공침에 의한 독성 중금속의 불용화 침전 및 여과 기술 개발	· 1,000 ppm의 구리를 함유한 인공수 : 공침과 여과를 통해 구리이온의 농도를 0.04 ppm까지 낮춤. · FeCl <sub>3</sub> 의 투입 조건 최적화 Test
	도금 실패수 처리 공정 개발 · 크롬 폐액의 환원 침전화 및 제거	· 원수 중의 크롬의 농도는 1360 ppm · 6가 크롬의 환원과 산화를 통해 0.06 ppm까지 낮출 수 있었음. · 슬러지 처리 방법 및 재활용 방안모색
	멜라민 공장 폐수의 처리를 위한 신공정 개발 · 멜라민 제조 공정 : 탈기, 응집, 침전/여과 및 슬러지 탈수 공정을 개발	· 원수 : 총질소 : 3,100 ppm, SS : 2,000 ppm, 암모니아성 질소 : 350 ppm · 처리수 : 총질소 : 352 ppm (제거율 : 88.6%), SS : not detectable (제거율 : 100%), 암모니아성 질소 : 4 ppm (제거율 : 98.9%)
	제지폐수의 미세입자 제거 공정 개발 · 골판지 제조 공장 폐수의 생물학적 처리 후 잔여 콜로이드의 제거를 위한 응집 및 여과 시스템 개발	· 폐수 성상 pH : 7.5~7.6, SS(mg/l):76~151, 탁도(NTU) : 6.5~12.0 · 처리공정 : 응집제 및 응집보조제를 이용한 응집과 필터 여과 · 탁도 제거 : 1.5 NTU까지 처리수 수질 개선
	반도체 폐수 중의 미세입자 콜로이드의 제거 · 콜로이드의 제거 위한 응집 조건 최적화와 여과 시스템 구축	· CMP 공정 폐수의 성상 : 탁도 150~300 NTU, SS : 150~400 ppm · 처리수의 SS : 5 ppm 수준 유지 · 공정 : 응집→완속교반→침전 및 여과 · 약품비용 : 기존 유지비의 10% 수준으로 감축

년도	연구 내용	연구 결과
2차년도 (99.10.1.- 00.8.31.)	<b>CMP 폐수 처리 기술</b> · 응집 조건의 최적화 연구 · 응집 시스템의 최적화 연구 · 상용화 기초 Pilot 연구	· 응집 조건의 최적화 · Particle size가 0.2um이하에서 1000um정도로 성장함. · SS(부유물질)의 농도 측정 결과 원수의 SS농도 3000ppm에서 처리 후 10ppm이하로 현저히 감소함. · 연속적으로 Feed가 유입되고, 유입과 동시에 응집물은 침전하여 청정수와 슬러지의 분리가 나타남. · 침전된 슬러지는 flocc의 크기가 약 1~2mm 정도로 매우 큰 flocc이 생성됨. · 역세척에 의해 막의 표면에 쌓이는 슬러지를 효과적으로 제거
	<b>중금속 폐수 처리 기술</b> · 착염법과 침강법에 의한 다양한 중금속의 처리 조건의 최적화 연구	· 이론식(크롬의 예) $3\text{Fe}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + 12\text{OH}^- \rightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow \quad (2)$ · 철화합물과 고분자를 첨가하여 중금속을 응집 처리가능.
	<b>Nitrate 폐수 처리 기술</b> · 전기영동 및 전기분해를 이용한 Nitrate 처리 기술 연구 · 환원촉매 사용한 Nitrate 처리 기술 연구	· (+)electrode: 티타늄/(-)electrode: 백금 도금 티타늄 사용시 1000ppm의 Nitrate가 100ppm과 2500ppm으로 희석/농축됨. · 연속 공정으로 하여 Nitrate 희석 후 방출수 가능. · Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cu 의 bimetal 촉매를 사용하여 50%의 Nitrate가 분해 제거.

년도	연구 내용	연구 결과
3차년도 (00.9.1.- 01.8.31.)	<b>CMP 폐수 정화처리 기술</b> · CMP 폐수 정화처리 기술의 최적화 연구 · Pilot 설치를 통한 반도체 공정 처리 현장화	· 10% 황산 수용액 0.5 ml를 첨가하는 경우 실리카 입자의 입경을 1.7배 증가시켰으며 가장 우수한 응집 효과. · 응집제 투입 순서를 황산, 음이온 고분자 응집제, Ca(OH) <sub>2</sub> 하는 경우 : 응집체의 크기와 최종 슬러지 부피 가장 우수. · 최적의 응집제 투입량 : 인공 폐수 1ℓ 처리시 10% 황산 수용액 0.5 ml, 0.1% 음이온 고분자 응집제 수용액 3 ml, Ca(OH) <sub>2</sub> 0.25 g · 응집체의 크기 : 평균 직경 10~15mm · 슬러지 부피 : 150 ml 이내 · 처리수의 SS 농도 : 10 ppm 미만 · CMP 폐수 1톤/시간 처리 용량의 Pilot를 제작, 하이닉스 반도체(구:현대전자산업(주)) 청주 공장에 설치하여 Pilot 운전 기술 확립.
	<b>중금속 폐수 정화처리 기술</b> · 착염 및 침강 혼합법에 의한 다양한 중금속의 처리 조건의 최적화 연구 · 중금속 폐수 처리 현장 적용을 위한 기초 연구	· 최적 응집제 철화합물 : FeCl <sub>3</sub> 이 무정형 Fe(OH) <sub>3</sub> 로 됨 · 최적의 응집보조제 음이온계 고분자 : SA 407, Polyacrylamide · 착염 및 침강법을 통해 다양한 중금속 (Cu, Cd, Pb 등)을 응집 처리가능.
	<b>Nitrate 폐수 정화처리 기술</b> · 착염법과 전기장 처리에 의한 Nitrate 폐수 처리 연구	· 착염형성 반응시 반응조에 전기장을 걸어주는 경우가 반응속도, 반응율, 착염결정 크기 면에서 모두 우수. · 최적의 전극간 전류밀도 0.5mA/cm <sup>2</sup> · UAC50과 Ca(OH) <sub>2</sub> 의 최적 투입비율은 2.19 : 1(무게비) · 적정 반응조 체류시간은 75분 내외

## 2 절 활용방안

- PPMs 무역규제대상 분야 오염산업폐수 배출전 산업분야에 수자원 청정 기술 관련 기술의 현장화 및 상업화
- 청정기술 은행을 통한 국내 관련 산업계에 정보 및 자료 제공
- 핵심기술 및 시스템화 설계기술, 현장적용 기술의 해외 수출
- 대 국민 홍보, 국제 환경 연계 무역규제 대응 등에 대한 향후 국가 정책 결정 및 연구방향 설정에의 기반 자료 제공
  
- 활용분야
  - 피혁폐수의 중금속 재이용 분야
  - 비철 및 도금폐수의 자원 재이용 및 용수 재사용
  - 전자 및 반도체 폐수의 처리 및 유용 자원 재이용
  - 식품 폐수의 염수 분리 및 재이용
  - 폐광산 침출수의 처리 및 유용 중금속 재이용
  - 지하수 정화 및 공업/농업 용수 이용
  - 일반 폐수 및 오폐수의 고도 처리 및 용수 재이용 분야

## 제 6 장 참고문헌

1. 조영일, 이수구, 정연규, 박영규, 박돈희, 환경 공학, 동화 기술, pp 121~129, (1996)
2. O'Melia, C.R., "A review of the coagulation process", *Public works*, (May, 1969)
3. Stumm W., and O'Melia, C.R., "Stoic · hiometry of coagulation", *J. Am. Water Works Assoc.*, 60, 5, pp 514, (1968)
4. 정인수, "수처리용 응집제의 기술 개발과 특허 동향", *첨단 환경기술*, 6, 5, pp 121~125, (1996)
5. Freddy Hombyrger, J. A. Hayes and E. W. Pelikan, " A Guide to general Toxicology", KARGER, pp 227, (1983)
6. 환경부 국제 협력관실, " 각국의 환경관리 기준", *첨단 환경기술*, 4, 11, pp 154,156, (1996)
7. Thomas E. Higgins and Vernon E. Sater, " Combined removal of Cr, Cd, and Ni from wastes", *Environmental progress*, 3, 1, pp 12,16, (1984)
8. J. Rubio and F. Tessele, " Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation", *Minerals Engineering*, 10, 7, pp 671, (1997)
9. 임재명, 신항식, 정재춘, 이남훈, 민병현, 이상호, 산업 폐수 처리 공학, 신광문화사, pp 487~489, (1996)
10. James H. Espenson and Edward L. King, " Kinetics and mechanisms of reactions of chromium(VI) and iron(II) species in acidic solution ", *Journal of the american chemical society*, 85, pp 3328, (1963)
11. James H. Espenson, " Rate Studies on the primary step of the reduction of chromium(VI) by iron(II) ", *Journal of the american chemical society*, 92, 7, pp 1880, (1970)
12. Thomas E. Higgins and Vernon E. Sater, " Combined removal of Cr, Cd, and Ni from wastes ", *Environmental progress*, 3, 1, pp 12,16, (1984)
13. "Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater", *Principles and Practice, Second Edition*, LEWIS PUBLISHERS
14. "하 · 폐수의 질소 · 인 제거 신기술 - 제 1회 산학연 협동 기술개발 연구 워크



- 삽”, 부산대학교 환경기술·산업개발연구센터, 1996
15. “Encyclopedia of Chemical Technology”, 7, 302-306, John Wiley & Sons, 1980
  16. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 19th Edition, 1995
  17. Clair N. Sawyer and Perry L. McCarry, “CHEMISTRY FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING”, McGraw-Hill Book Company, 1978
  18. Larry D. Benefield and Joseph F. Judkins and Barron L. Weand, “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, PRENTICE-HALL, 1982
  19. W. W. Eckenfelder, J. F. Malina, JR., J. W. Patterson, “Wastewater Reclamation and Reuse”, TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC., 1998
  20. David Newton and George Solt, “WATER USER AND REUSE”, Institution of Chemical Engineers, UK, 1994
  21. “환경오염공정시험방법”, 동화기술, 1998
  22. 김종수, “오염지하수의 양수처리 교정책에 대한 연구” 대한 환경공학회지, 제17권 1호 pp. 65~75, 1995.
  23. 양재만, “지하수 이용의 미래기술” 지하수 이용의 현재와 미래 기술 심포지움 논문집, 한국지하수학회, pp. 69~120, 1995.
  24. Andrew P. Murphy “Chemical Removal of Nitrate From Water” Nature, Vol. 350, No. 21, 1991.
  25. Jan Peter van der Hoek and Abraham Klaplwijk, “Nitrate removal from ground water” Wat. Res. Vol. 21, No. 8, pp. 989~997(1987)
  26. Jean-Pierre Letiurneux, Motelimar, “Process For The Purification of Aqueous Solutions Polluted By Nitrate Ions”, U.S.A Patent 5,266,201.(1993).
  27. 이경희. “화학적 침전법에 의한 질산이온 제거 연구”, 고려대학교 대학원. 토목공학과 석사학위 논문(1998)
  - 28 이경희 등. “질산제거 및 재이용기술”, Clean Technology, Vol. 3. No. 2. pp 87~93(1997)
  29. 연경호, 문승현. “전기투석과 전기탈이온법에 의한 음용수에서의 질산성질소 제거”, J. of KSEE Vol. 21. No. 1. pp. 87~99(1999)
  30. K. D. Blankenshep, D.W. WePaoli, “Effect of electrode configurations on phase equilibria with applied electric fields”, Separation and Purification

Technology 15, pp 283~294(1999)

31. T. Ya. Safonova, O.A. Petrii, "Effect of inorganic cations on the electro-reduction of nitrate anions on Pt/Pt electrodes in sulfuric acid solutions" J. Electroanalytical Chem 448, pp. 211~216(1998)
32. 남기웅 등[2] "알루미늄 폐슬러지를 이용한 속경성 시멘트의 제조", 24회 시멘트 심포지움, pp. 54~59(1996)
33. 광종운. "물리·화학적 수처리 원리와 응용", 1998
34. K. Van Hecke, O. Van Cleemput & L. Baert, "Chemo-denitrification of Nitrate-Polluted Water" Environmental Pollution 63, pp. 261~274(1990)
35. Anoop Kapoor-3 "Nitrate Removal From Drinking Water-Review", J. E. Engineering April, pp. 371~380(1997)
36. Brown, J., Mercier, L. and Pinavaia, T. J.: Chem. Commun., 69(1999)
37. Liu, A. M., Hidajat, K., Kawi, S. and Zhao, D. Y.: Chem. Commun., 1145(2000)
38. Mercier, L. and Pinnavaia, T. J.: Adv. Mater., 9(6), 500(1997)
39. Karge, H. G. and Weitkamp, J.: "Molecular sieves: synthesis", Springer(1998)
40. Byunghwan Lee, Younghun Kim, Hyunjoo Lee, and Jongheop Yi, Synthesis of Functionalized Porous Silicas via Templating Method as Heavy Metal Ion Adsorbents: The Introduction of Surface Hydrophilicity onto the Surface of Adsorbents, submitted to Microporous and Mesoporous Materials (2001).
41. Ryoji A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3167 (1998)
- 42 Harada, K., Kishida, S., Matsuoka, T., Maruyama, T., Tokutaka, H., Fujimura, K., Koyanagi, T. and Fujii, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3590 (1996) ; Okimura, K., N. Maeda and Shibata, A., *Thin Solid Films*, **281-282**, 427 (1996) ; Okimura, K. and Shibata, A., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 313 (1997) ; Okimura, K. and Shibata, A., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 2849 (1997) ; N. Martin, A. M. E. Santo, R. Sanjines and F. Levy, *Surf. Coat. Tech.*, **138**, 77 (2001)
43. Wang, X., Zhang, F., Li, K., Zheng, Z. and Li, X., *Surf. Coat. Tech.* **137**, 6 (2001)
44. Ihara, T., Ando, M. and Takeuchi, K., *化學と工業* **53**(12), 1425 (2000)
45. Chapman, B., Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, New-York (1995)

46. Frenck, H. J., Kulisch, W., Kuhr, M. and Kassing, R., *Thin Solid Films*, **201**, 327 (1991) ; Y. H. Lee, *Vacuum*, **51**(4), 503 (1998) ; Lee, W. G., Woo, S. I., Kim, J. C., Chci, S. H. and Oh, K. H., *Thin Solid Films*, **237**, 105, (1994) ; Battiston, G. A., Gerbasi, R., Gregori, A., Porchia, M., Cattarin, S. and Rizzy, G. A., *Thin Solid Films*, **371**, 126 (2000) ; Cruz, N. C., Rangel, E. C., Wang, J., Trasferetti, B. C., Davanzo, C. U., Castro, S. G. C. and Moraes, M. A. B., *Surf. Coat. Tech.*, **126**, 123 (2000)