

전기분해를 이용한 불소제거

강광남 · 김인환* · 윤용수**

(주)진우환경기술연구소 · 대구보건대학 환경시스템과* · 단국대학교 화학공학과**

Removal of Fluorine by Electrolysis Process

Gwang-Nam Kang · In-Hwan Kim* · Yong-Soo Yoon**

JinWoo env. R/D Ltd.

*Dept. of Environmental System., Daegu Health College **

*Dept. of Chem. Eng., Dankook University***

Abstract

In this study, we have investigated the effect of the various operating conditions on the removal fluorine in the rinsed water for the semiconductor industry by using electrolysis process.

The removal efficiency of fluorine was irrelevant to initial pH, and carbon anode was high-level treatment in the effect of various electrodes. Fluorine included in the wastewater is treated by the addition of a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, removal efficiency of electrolysis was increased about 40%. Besides the removal efficiency of fluorine was increased as the current density was increased and this treatment system could reduce both the total sludge and running costs.

The feasibility of the electrochemical treatment to the fluorine containing wastewater was verified from this study.

I. 서 론

불소는 화학적 활성이 극히 강하기 때문에 여러 가지 화학반응에 이용되고 있고, 각종 불소화합물이 널리 사용되어 현대사회의 많은 부분에 기여하고 있다. 불소 화학공업의 기초원료인 HF는 특히, process, 불소수지합성 등의 유기 불소화제로서의 사용 및 전자부품 제조, 유리, 금속가공 등의 공정에 사용되는 표면처리, 세정용으로서의 용도 신장이 두드러지고 있는 추세이다¹⁾.

반도체 제조공정, 쓰레기 소각장 등에서 발생하는 폐수에는 불소 및 여러 가지 이온이 다량 함유되어 있는 경우가 많고 그 가운데서 불소만을 효

율적으로 처리하는 것이 처리기술의 핵심이다. 또 불소는 여러 금속과 착화물을 형성하여 폐수 중에는 SiF_6 , AlF_6 , BF_4 등의 착이온 상태로 용해되어 있는 경우가 많아 이들 착이온까지 처리할 수 있는 기술이 필요하다. 불소의 배출기준은 현재 15ppm이지만 더욱더 규제가 강화되고 있다²⁾.

특히, 반도체 산업에서는 많은 양의 불소가 사용되며, 불소함유 폐수처리로 인해 산업폐기물로 막대한 슬러지가 생성된다. 또한 불소함유 폐수를 처리하기 위해서 높은 비용이 요구되며, 환경적 이유 때문에 슬러지처리가 매우 어렵다. 그러므로 슬러지의 양을 감소시키는 것은 반도체 산업에서 중요한 문제이다³⁾.

폐수 중 불소를 제거하는 방법으로는 칼슘 화합물을 사용하는 중화응집침전법 또는 염기성 음이온교환수지를 사용하는 방법, 알루미늄염 킬레이트수지를 사용하는 방법, 회토류 금속담지 수지를 사용하는 방법 등의 흡착법이 알려져 있다. 일반적으로 적용되는 소석회 또는 염화칼슘을 첨가해 불화칼슘을 생성시키는 응집침전법은 불화칼슘의 용해도가 10-15mg/ℓ 정도라는 것과 공존하는 이온의 영향을 받기 때문에 2차 처리가 필요하게 된다. 또한 불소이온 흡착을 위해서 예로부터 다공질 알루미늄이나 사용되었으나 흡착용량이 낮고 재생시 용해가 일어나 흡착제의 수명이 짧아 별로 사용되지 않고 있으며, 현재에는 불소이온이 금속이온과 수용성의 착이온을 형성하는 성질을 이용한 음이온교환 수지연구가 진행되고 있다⁴⁾.

이러한 문제점을 해소하고, 보다 효과적인 불소 제거를 위하여 본 연구에서는 전기분해공정을 이용, 처리효율이 높고약품 소비량을 줄일 수 있으며, 또한 슬러지 발생량을 감소시킴으로 처리비용을 대폭 절감할 수 있는 방법을 제공하기 위하여 전압, pH, 전극종류 등이 불소제거에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

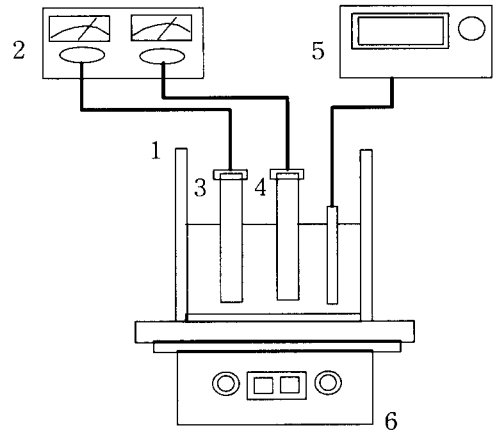
II. 실험재료 및 방법

1. 폐수의 성상

본 실험에 이용된 폐수는 안산시의 전자부품제조 회사의 세척수로서 폐수의 성상은 다음과 같다. 즉, 산폐수로서 pH는 2.67이었으며, 총용존고형물(TDS)는 665mg/ℓ, 불소이온 농도는 71.4 mg/ℓ였다. 일반적으로 수중의 불소이온의 농도가 약 3 mg/ℓ를 초과할 경우에는 어류 등이 해를 입으며, 이러한 어류를 다량 섭취하였을 경우에는 소화계, 순환계 및 신경계 이상증상이 나타나 각종 질병을 유발하는 원인이 됨을 생각할 때 매우 높은 불소 농도가 방류되고 있음을 알 수 있다. 실험대상의 폐수 채취는 폐수가 유입되고 있는 유량조정조 공정에서 행해졌다.

2. 실험장치

본 실험에서 사용된 전기분해 반응장치의 개략



1 : Reactor 2 : Power supply
3 : Anode 4 : Cathode
5 : pH meter 6 : Magnetic stirrer

Fig. 1. Flow diagram of the process.

도는 Fig. 1.과 같다. 반응기의 부피는 1000ml인 아크릴 재질의 사각형 전극 반응기를 제작, 사용하였으며, 전원 공급은 자체 제작한 DC power supply를 사용하여 일정한 전류를 유지시켰다. 또한 음극 전극은 스테인레스 전극을 사용하였으며, 양극전극으로는 철전극, 알루미늄전극, 백금전극, 스테인레스 전극, 그리고 탄소전극 등을 사용하였으며, 반응동안의 pH를 측정하기 위하여 반응기내에 pH meter를 설치하였다.

3. 실험방법

일반적으로 전기분해 반응이 일어나기 위해서는 전기전도도가 600 μ s/cm 이상이 되어야 한다. 그러나 본 실험에 적용된 산폐수의 경우 전기전도도가 1,200 μ s/cm으로서 부가적인 전해질 첨가가 불필요하였다.

폐수의 초기 pH가 불소제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 pH를 2.7, 7.5으로 조정하여, 전해시간에 따른 처리효율을 살펴보았다. 또한 소석회(Ca(OH)₂)의 전처리가 전해효율에 미치는 영향을 알아보기로, 0.05, 0.1, 그리고 0.2%의 소석회 첨가에 따른 처리효율과 전기분해에 따른 처리효율을 살펴보았다.

Table 1. Operational condition of experiment.

| Parameter | Condition |
|-------------------------------------|--|
| Initial pH | 2.7, 7.5, 11.0 |
| Electrolysis Time,[min] | 30, 60, 90, 120 |
| Addition of Ca(OH) ₂ [%] | 0.5, 0.1, 0.2 |
| The stage of electrolysis | 1st, 2nd |
| Electrode | Iron, Aluminum, Platinum, Stainless, Carbon etc. |

전류 변화량에 따른 제거효율의 변화를 알아보고자 전류의 변화를 0.5, 1A로 조정하여 실험하였으며, 철전극, 알루미늄전극, 백금전극, 스테인레스 전극, 그리고 탄소전극을 사용하여 전기분해를 수행함으로써 전극 종류에 따른 처리효율을 살펴보았다.

실험방법을 요약하여 나타내면 Table 1.과 같다.

4. 분석방법

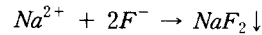
전기분해 공정을 통해 얻어진 처리수를 대상으로 측정하였다. 처리수중의 불소이온의 농도는 HACH사의 portable datalogging spectrophotometer (DR/2010)를 이용하여 측정하였으며, 전기전도도와 TDS는 HACH사의 conductivity/TDS meter에 의해 분석하였다. 또한 pH는 유리전극의 HANNA사의 pH meter를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 초기 pH가 처리효율에 미치는 영향

폐수의 초기 pH가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH를 각각 2.7, 7.5으로 조정한 다음, 60분간 반응시켰을 때, 불소의 잔류농도와 제거효율을 Fig. 2.에 나타내었다.

Fig. 2.에 나타난 바와 같이 초기 pH가 강산성인 pH 2.7인 경우, 불소 제거효율은 20.25로서 pH 7.5 일 때 22.2%보다 낮음을 알 수 있었다. 이는 pH 조절제로 사용된 NaOH의 영향으로 Na⁺ 이온과 F⁻이온의 반응에 의한 착화물 생성에 의한 제거율 상승으로 사료된다⁵⁾.



이로서 전기분해공정에 있어서 폐수의 초기 pH는 큰 영향인자가 되지 않음을 확인할 수 있었다.

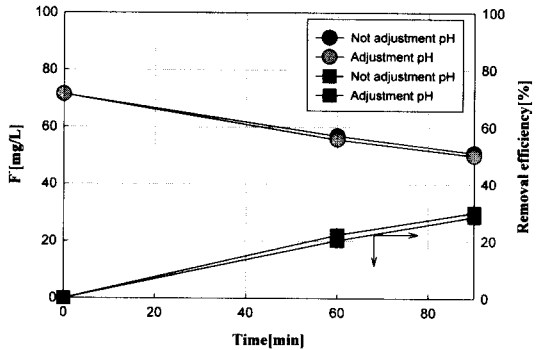


Fig. 2. Comparisons of concentration for treated the rinsed water for the semiconductor industry with pH by electrolysis.

2. 전극 종류에 따른 제거효율 변화

폐수처리시 전기분해공정에서 사용되는 전극에 따라 그 전극 자체가 용해되어 반응계에 응집작용 또는 화학반응을 유발시킴으로서 유기물 분해 및 산화와 환원반응에 의해 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다⁶⁾.

전극 종류를 달리함으로써 불소제거율 변화를 조사하고자 하였다. 본 실험에서는 음극 전극으로는 스테인레스 전극으로 고정하였으며, 양극 전극으로써 철, 스테인레스, 백금, 그리고 탄소전극을 이용하여 이들 전극들을 비교실험하였으며, 그 결과로서 Fig. 3.을 얻을 수 있었다.

Fig. 3.에서 알 수 있듯이, 전극 종류에 따른 불소제거는 탄소 전극, 철 전극, 백금 전극, 그리고 스테인레스 전극 순으로 나타났으며, 제거효율은 각각 46.7, 42.05, 36.17, 그리고 21.34%이었다.

전기분해 처리방법에 있어서 알루미늄 및 철 전극의 가용성 전극을 사용함으로써 용출된 금속이온이 금속수산화물을 형성하는 동시에 산소가스 기포가 발생되며, 음극에서는 수소가스가 발생한다. 이러한 과정으로 용출된 금속이온 중에서 철이온은 다음과 같이 반응한다.

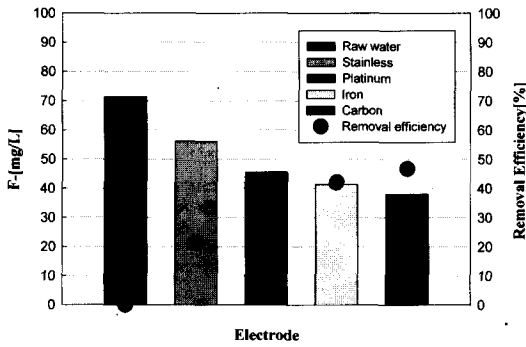
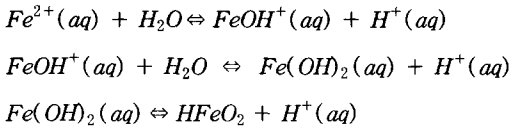


Fig. 3. Comparisons of concentration for treated the rinsed water for the semiconductor industry with electrode by electrolysis.



이와 같은 반응으로 수중의 각종 불순물을 응집, 흡착, 침전시키는 반면 음극과 양극에서 생성된 수소 또는 산소가스 기포로 인하여 전해액내에서 대류작용이 발생되어 금속수산화물의 일부가 부상됨으로써 수중에 존재하는 각종 미립자의 불순물 및 여러 형태의 유분 등을 흡착, scum을 형성시키는 등 여러 가지 물리화학적 작용이 일어나 수질을 정화시킨다⁷⁾.

불소이온의 경우 양극에서 용출된 금속이온(Fe²⁺) 및 생성된 금속수산화물과의 반응에 의해 처리된다 할 수 있다.

3. Ca(OH)₂ 첨가량에 따른 제거효율 변화

불소함유 폐수처리의 일반적인 방법은 2단계공정으로 이루어진 응집침전방법으로써, 소석회 등을 첨가하여 CaF₂ 슬러지를 형성한 다음, AlCl₃, Al₂(SO₄)₃ 등을 투입하여 추가적으로 불소를 흡착, 제거하고 있다. 그러나, 이 공정은 다량의 슬러지를 발생시키고, 슬러지에 흡착된 불소는 pH가 낮은 조건에서는 다시 탈락되어 오염원이 되고 있다.^{3),8)}

일반적으로 공업폐산 중에는 Zn, Pb, As, Hg 등의 중금속이 다량 함유되어 있어, 불소이온만을 효과적으로 처리하기는 곤란하다. 이에 본 실험에서는 폐수에 Ca(OH)₂를 투입하여 pH를 10-12가 되도록 함으로써 Zn, Pb, As, Hg 등의 중금속을 수산화물 혹은 불용성 물질형태로 제거하고자, 전처리 공정으로써 Ca(OH)₂의 첨가량을 변화시켜 그 처리효율을 살펴보았다. Ca(OH)₂를 0.05%, 0.1%, 0.2%으로 첨가한 결과, 각각 50, 79.4, 84.7%의 제거효율을 얻을 수 있었다(Fig. 4. 참조).

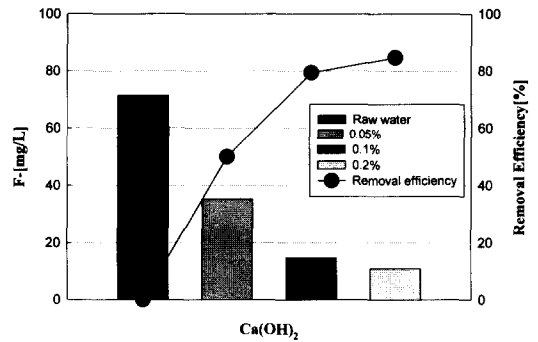
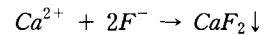


Fig. 4. Removal efficiency with Ca(OH)₂ concentration by electrolysis.

이로서 불소이온이 Ca(OH)₂와 같은 Ca 염의 첨가에 의해 CaF 형태의 침전물로 제거됨을 알 수 있었다. 즉,



주지한 바와 같이, 첨가되는 Ca(OH)₂의 양이 증가할수록 침전물 또한 증가하였으며, TDS도 급속히 증가하였다.

4. Ca(OH)₂ 전처리가 전해효율에 미치는 영향

Ca(OH)₂의 전처리가 전해효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 양극으로 철전극을 사용하여 Ca(OH)₂를 0.05% 첨가한 폐수와 무첨가한 폐수를 60분 간 반응시켰을 때, 그 처리효율을 구한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다.

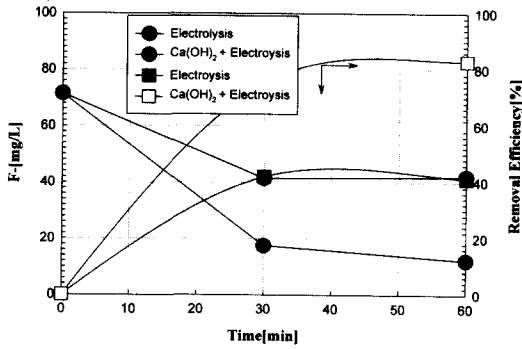


Fig. 5. Comparisons of concentration for treated the rinsed water for the semiconductor industry with pre-treatment process.

그림에 나타난 바와 같이 Ca(OH)₂를 첨가한 경우에는 전처리를 하지 않을 때보다 처리효율이 42%에서 82%로 크게 향상됨을 확인 할 수 있었다. 이는 전기분해시 불소이온 제거에 있어 방해인자로 작용하던 다량 이온들이 Ca(OH)₂를 첨가함으로써 pH 10-12범위에서 안정한 수산화물을 형성 제거 됨과 동시에 일부의 불소가 불용성 물질(CaF₂)로 침전하여 제거되기 때문이다⁹⁾.

전해반응시간 60분 동안의 전압 변화와 TDS의 변화를 살펴본 결과 Fig. 6, 7.과 같이 나타났다. 즉 전처리를 하지 않을 경우의 전압은 전해반응시간이 진행될수록 13.4V에서 꾸준히 증가하여 60분 후에는 20V에 달하였다. 이는 수온의 상승 뿐만아니라 과다한 전극표면의 부식을 유도하였으며, 전력소비가 높아 비경제적 요인으로 사료되었다¹⁰⁾.

이와 반면에 Ca(OH)₂를 첨가하여 전처리를 수행한 후 전기분해를 수행하였을 때의 전압은 12.02V에서 9.17V로 감소하였다. 총용존고형물의 경우는 비슷한 경향을 보였다.

그러나, 양극으로 철전극을 사용할 경우에 있어서 처리효율은 크게 상승하였지만, 철이온의 과용출에 의한 슬러지 증가와 처리수의 색도를 유발시켰다. 이에 동일한 전해조건하에서 알루미늄 전극, 백금전극, 스테인레스 전극, 그리고 탄소전극을 사용하여 전극에 따른 처리효율 변화를 살펴본 결과 Fig. 8.과 같이 나타났다.

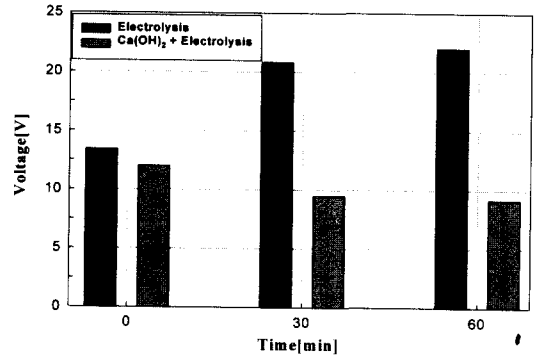


Fig. 6. Variations of voltage with time in electrolysis.

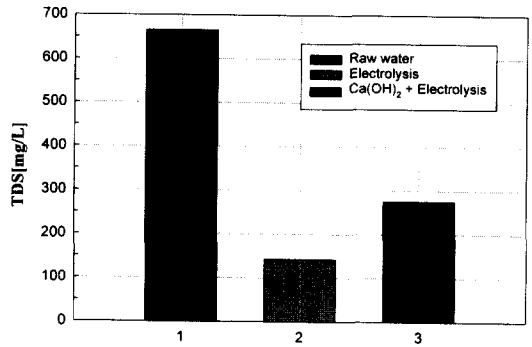


Fig. 7. Variations of TDS with time in electrolysis.

Fig. 8.에 나타난 바와 같이, Ca(OH)₂를 첨가에 따른 전처리로 전해효율이 크게 상승됨을 확인할 수 있었으며, 탄소전극, 스테인레스 전극, 백금 전극, 그리고 알루미늄 전극 순으로 처리효율이 좋았으며 제거율은 각각 82.1, 67.3, 65.8, 그리고 65.3 %이었다. 용출성 전극이라 할 수 있는 알루미늄전극의 경우는 앞서 수행한 철전극에서와 같이 금속이온의 과용출로 인해 슬러지 양이 증가하였지만, 그 외 전극에서는 슬러지 증가를 확인 할 수 없었다. 음극과 양극에서 발생하는 수소와 산소가스 기포에 의해 발생하는 scum의 형태로 부상됨으로써 처리수의 슬러지는 더 이상 증가하지 않았다. 그러나 스테인레스 전극의 경우는 철전극의 경우와 마찬가지로 처리수의 색도가 짙은 노란색을 띄었다.

Fig. 9, 10.은 각 전극종류에 따른 pH변화와 TDS를 측정 한 것이다. Ca(OH)₂를 첨가한 전처리

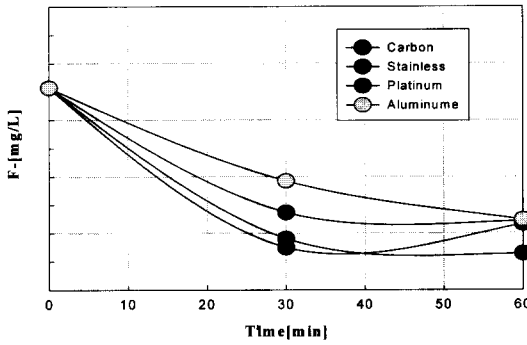
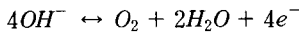


Fig. 8. Comparisons of concentration for the rinsed water for the semiconductor industry with electrode.

로 인해 pH는 pH 2.7에서 pH 11이상으로 크게 상승하였으며, 전기분해 반응시간 60분 이후에는 각각 다른 경향을 나타내었다. 즉, 철전극, 알루미늄전극 및 백금전극을 사용하였을 때 pH는 거의 변화가 없었으나, 스테인레스전극을 사용한 경우에는 pH 10.75로 약간 저하하였고, 탄소전극의 경우는 pH 5.76으로 크게 저하하였다. 이와 같은 pH 저하 현상은 높은 전위차일 때, 알칼리 용액내에서는 산소의 반응에 의한 것으로 사료된다.^{11, 12)}



탄소전극 사용시에 두드러진 pH 저하는 전기분해 반응에 있어서 다른 전극보다 탄소전극 표면에서 O₂, CO, 그리고 CO₂ 등의 혼합가스가 다량 생성되기 때문이다¹³⁾.

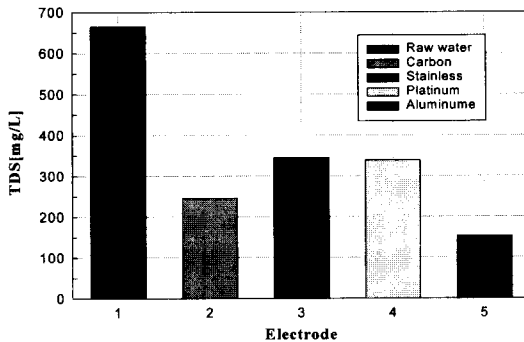


Fig. 9. Comparisons of TDS for the rinsed water for the semiconductor industry with electrode.

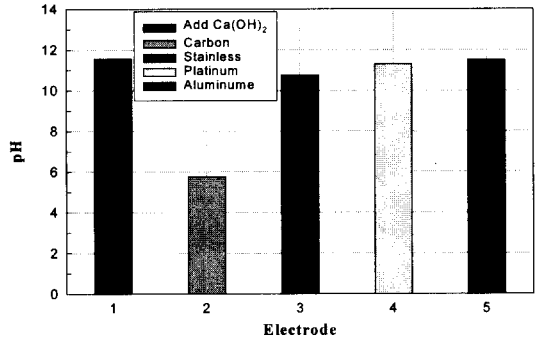


Fig. 10. Comparisons of pH for the rinsed water for the semiconductor industry with electrode.

TDS의 경우, 철전극일 때는 275mg/l, 알루미늄전극일 때는 123mg/l, 탄소전극일 때는 246mg/l, 백금전극일 때는 339mg/l, 그리고 스테인레스전극일 때는 345mg/l로 나타났다.

5. 전류의 변화가 처리효율에 미치는 영향

전류의 변화가 불소처리효율에 미치는 영향을 알아보기로 양극으로 탄소전극을 사용하여 전류를 0.5A, 1A로 조정하여 반응시간 60분간 처리효율을 살펴 본 결과 Fig. 11과 같이 나타났다. 사용된 폐수는 Ca(OH)₂로서 응집, 침전 처리를 하지 않았다.

전류가 0.5A에서 1A로 증가할 때 처리효율도 20.25%에서 46.7%로 증가하였다. 이로서 전류가

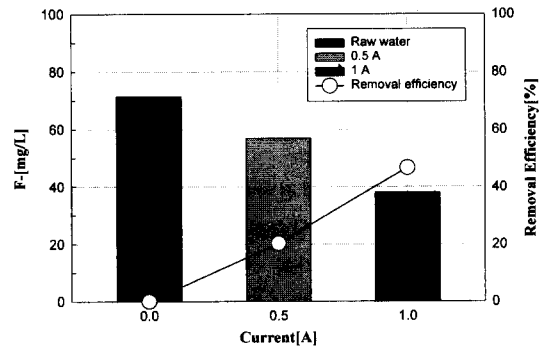


Fig. 11. Comparisons of concentration for the rinsed water for the semiconductor industry with current.

불소처리효율에 미치는 중요인자로 적용됨을 알 수 있었다.

6. 다단계 전기분해가 처리효율에 미치는 영향

전기분해공정에 있어서 그 처리효율을 높이기 위하여 전해공정 단계를 1, 2단계로 구분하여 실험하였다. 1차 전해공정을 탄소전극, 스테인레스전극, 그리고 백금전극을 양극으로 하여 60분 동안 수행한 다음, 2차 전해로서 양극으로 알루미늄 전극 사용하여 30분동안 전해반응시켜 Fig. 12와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 12에 나타난 바와 같이, 1차 전해시에는 탄소전극, 스테인레스전극 및 백금전극은 제거효율이 각각 20.2, 21.34, 및 36.1 %이었지만, 알루미늄 전극을 양극으로 한 2차전해에서는 각각 28.6, 30.1, 및 30 %으로 제거효율이 상승하였다. 이와 같은 경향은 TDS 변화량에서도 관찰되었는데, 이는 2차 전해시 알루미늄전극에서 용출된 알루미늄이온들이 1차 전해때에 산화된 금속이온들과 반응하여 알루미늄수산화물을 형성, 침전되었기 때문이다.

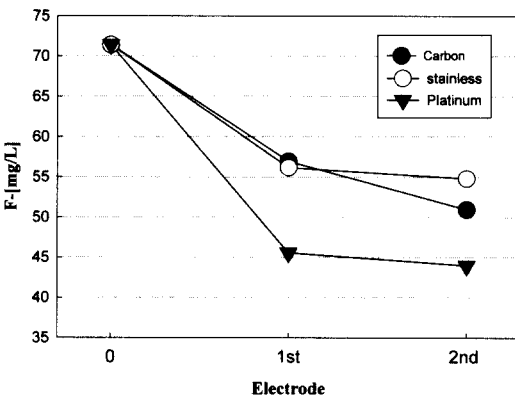


Fig. 12. Comparisons of concentration for the rinsed water for the semiconductor industry with 2nd process electrolysis.

IV. 결 론

고농도의 불소와 다량의 중금속이온들을 포함하

고 있는 전자부품회사의 세정폐수를 대상으로 전기분해를 이용한 처리결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

전기분해를 이용한 불소함유 폐수처리 결과,

1. 초기 pH는 처리효율에 있어 별다른 영향을 주지 못하였으며,
2. 전극에 따른 처리결과는 탄소전극을 사용하였을 때 높게 나타났으며,
3. Ca(OH)₂의 전처리가 전기분해 처리효율을 40%이상 크게 증가시켰으며,
4. 불소 제거효율은 전류가 증가할수록 상승하였으며
5. 슬러지 발생량을 크게 줄일 수 있었다.

이상의 결과로부터 불소를 함유하는 폐수는 전기분해를 이용하여 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 첨단환경기술,반도체 약액에서 플루오르 회수 기술, 1996. 5.
2. Fred G. Drakesmith : Electrofluorination of organic compounds, Topics in Current Chemistry, 193, 198~242, 1997.
3. Arata Toyoda, Tsutomu Taira : A new technique for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs, , 271~274.
4. American water works Association : Water Quality and treatment-a handbook of community water supplies, McGraw-hill, Inc., 1990.
5. F.F. Mozheiko, I.I. Goncharik, and L.V. Dikhtievskaya : Removal of fluorine and phosphorus compounds from phosphogypsum and its washing waters, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 69, No. 6, 807-810, 1996.
6. 김노중 : 물의 전기분해를 이용한 약취제거 기술개발, 첨단환경기술, No.7, 73~80, 1999.
7. J.I. Lee, K.H. Suh, and B.H. Sung : The

- application of industrial and waste water treatment by electrolysis, Journal of the corrosion science society of korea, Vol. 13, No. 3, 18~25, 1984.
8. Akio Goto and Kazuyuki Yamasaki : A new wastewater treatment technology for mixed acid drainage containing fluorine, IEEE transactions on semiconductor manufacturing, Vol. 12, No. 3, 295~301, 1999.
 9. Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito : Electrochemical behavior of a graphite anode in fluorosulfonic acid at -78°C , Journal of Fluorine Chemistry, 87, 185~188, 1998.
 10. A. Sterten, P.A. Solli : An electrochemical current efficiency model for aluminium electrolysis cells, Journal of applied electrochemistry, 26, 187~193, 1996.
 11. V. Tricoli, N. Vatisstas, P.F. Marconi : Removal of silver using graphite-felt electrode, Journal of applied electrochemistry, 23, 390~392, 1993.
 12. Y. Oren and A. Soffer : Graphite felt as an efficient porous electrode for impurity removal and recovery of metals, Electrochimica Acta., Vol. 28, No. 11, 1649~1654, 1983.
 13. T. Hunger, F. Lopicque, A. Storck : Electrochemical oxidation of sulphite ions at graphite electrodes, Journal of applied electrochemistry, 21, 588~596, 1991.