

## 실리카 활성화제를 이용한 부유 실리카의 응집

정소연 · 조영상<sup>†</sup> · 김주희 · 김우식<sup>\*</sup> · 조철형<sup>\*\*</sup> · 김영일<sup>\*\*</sup>

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

<sup>\*</sup>경희대학교 화학공학과

<sup>\*\*</sup>(주)하이닉스반도체

(2001년 6월 1일 접수, 2001년 8월 22일 채택)

## The Flocculation of Colloidal Silica Particles by Using Silica Activators

So-youn Jung, Young-sang Cho<sup>†</sup>, Ju-hee Kim, Woo-sik Kim<sup>\*</sup>, Chul-hyung Cho<sup>\*\*</sup> and Young-il Kim<sup>\*\*</sup>

Clean Technology Research Center, Korea Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

<sup>\*\*</sup>Hynix Semiconductor, Co. Ltd., Seoul 136-791, Korea

(Received 1 June 2001; accepted 22 August 2001)

### 요 약

본 연구에서는 반도체 제조 과정중 화학적 기계 연마(CMP) 폐수 중의 부유 실리카 문제를 해결하는 방법의 하나로 전통적인 응집 방법에 더하여 황산, 질산, 염산 등의 실리카 활성화제를 추가적으로 사용하는 경우 효과가 있음을 발견하고 이들 실리카 활성화제가 응집에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 실험결과 부유 실리카 수용액에 실리카 활성화제를 첨가하면 실리카의 입경이 증대되고 입자 표면의 음전하의 세기도 동시에 증가함을 알 수 있었다. 또한 실리카 활성화제, 음이온 폴리머 응집제와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  응집제를 순차적으로 투입하는 방법에 의해 형성되는 실리카 최종 응집체의 크기와 밀도도 모두 크게 증대되었으며 결과적으로 최종 응집체의 침전 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 실리카 활성화제로는 황산이 가장 우수한 결과를 주는 것으로 관찰되었으며 적절한 양의 실리카 활성화제와 응집제를 투입하는 경우 입경 15 mm의 초대형 고밀도 응집체의 형성이 가능함을 알 수 있었다.

**Abstract** – 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 from CMP process which is now generally used in semiconductor industry for the purpose of planarizing the surface of the silicon dioxide. 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  has a higher density and a larger size than the floc made by using only the polymer flocculant and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  are added into the colloidal silica solution.

Key words: Silica Activator, Flocculation of Colloidal Silica Particles, Waste Water Treatment

### 1. 서 론

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 연

마제에 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 nm 인  $\text{SiO}_2$  미립자를 수산화 칼륨(KOH) 수용액에 현탁시킨 수산화칼륨계 연마제가 사용되어왔으나, 최근에는 암모니아 수용액에  $\text{SiO}_2$  미립자를 현탁시킨 암모니아계 연마제가 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 연마제를 사용하여 화학적 기계적 연마 방법으로 절연층을 연마한 후에는 수천 ppm 농도의  $\text{SiO}_2$  미립자가 현탁되어있는 폐수가 발생하게 된다. 폐수에 포함된  $\text{SiO}_2$  미립자는 부피 평균 입경이 80 nm 정도로 미세하므로 일반적인 마이크로필터 여과막을 사용하는 여과방법 또는 침전조

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yscho@kist.re.kr

에 침전시키는 침전방법으로 미립자를 제거하는 것이 불가능하다. 따라서 먼저  $\text{SiO}_2$  미립자를 응집 처리하여 크기가 커진 미립자 응집체를 만든 후에 그 응집체를 여과 또는 침전시켜 분리 및 제거하는 방법이 사용되고 있다.

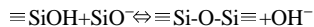
응집 처리의 전통적인 방법으로는 전체 공정 중에 발생하는 불산 폐수와 CMP 폐수를 분류하지 않고 혼합하여 일괄적으로 처리하는 방법과  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  또는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 여러 가지 고분자 응집제를 투여하여 처리하는 방법 등이 사용되어왔다[1]. 이러한 전통적인 방법에 의해 폐수를 처리하면 응집체의 평균 입경이 0.1 mm 정도로 작게 형성되며 또한 응집체의 밀도가 작아서 이를 침전시키기 위해서는 침전조에서 폐수를 10시간 이상 체류시켜야 하고, 여과 방법을 사용하는 경우에는 여과 공정에서 사용되는 U.F(Ultra filtration) 필터의 지속력이 감소하게 되는 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 메카니즘에 대하여 규명하고자 하였다.

## 2. 실리카 콜로이드 수용액의 특성

### 2-1. 입자의 potential과 pH의 관계

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



따라서 pH 2에서는 실리카 입자들이 약간 또는 전혀 전하를 띠지 않으며, 충돌하더라도 입자간의  $\text{Si-O-Si}$  결합의 형성과 gel의 형성은 매우 느리게 된다. 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].

### 2-2. 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 양이온 층을 Stern layer라 하고, 이 Stern layer의 외곽에 양이온 밀도가 음이온 밀도보다 우세한 양이온 우세층을 Gouy layer라 하며, 이러한 구조를 이른바 전기적인 이중 층의 구조(Double layer)라고 한다. 입자가 이동하게 되면 Stern layer의 이온들은 입자에 떨어져 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].

### 2-3. 실리카의 활성화

실리카 함유 용액에 황산 또는 염산을 첨가하여 혼합하면 실리카 입자를 둘러싼 Stern layer, Gouy layer와  $\text{SO}_4^{2-}$  또는  $\text{Cl}^-$  사이의 인력에 의해 실리카 입자간에는 미약한 결합의 형태가 발생하고, 실리카의 specific volume이 증가되는데, 이 결과 입자의 전하밀도는 감소하여 입자간의 충돌이 보다 용이해지는 상태가 된다. 또한 이렇게 활성화된 실리카는 결국 콜로이드 입자의 응집을 촉진하여 응집체의 크기를 크게하고 응집체 형성 시간을 단축하는 역할을 한다[4]. 대표적인 활성화제로는 황

산, 염산, 황산 알루미늄 등이 사용되며 이중 황산이 가장 일반적으로 사용되고 있다[5-6].

### 2-4. 반대 전하 이온의 효과

표면 전하와 반대 성격의 전하를 띠는 전해질을 첨가하는 경우 입자의 표면 전하는 입자들 사이에 작용하는 반데르발스 인력 이하로 감소하기 때문에 입자들이 모이게 된다. 따라서 음의 전하를 띠는 실리카 입자의 표면에 흡착된 양이온은 실리카의 응집에서 다리 역할을 하게 된다. 용액 내에서 양이온은 물 분자 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 메카니즘이 수반된다면 실리카의 단위 표면적 당 흡착량 또는 이온 교환된 양이온의 양은 감소하며, 실리카 입자의 크기는 증가하게 된다[7-11].

## 3. 실험

### 3-1. 실리카의 활성화

본 연구에서 사용한 인공 반도체 폐수는 암모니아로의 환산 농도가 25 ppm인 암모니아수에 14 무게%의 amorphous silica가 포함된 Rodel Inc.사의 ILD 1,300 CMP 연마액을 20배로 희석하여 SS농도가 대략 7,000 ppm이 되도록 제조하였다. 따라서 이하 본 실험에서의 반도체 폐수는 이러한 CMP 연마 slurry의 희석수를 의미한다. 이 인공 폐수의 pH는 약 9.8-10.1이고, 형상은 백색의 불투명한 현탁액의 상태이다. 이렇게 제조된 인공 CMP 폐수 1 l를 비커에 넣은 후 250-300 rpm으로 급속 교반하면서 실리카 활성화제로써  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 투입하였다. 이때  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 는 10% 수용액으로 희석한 것을 0, 0.5, 1.0, 1.5 ml로 첨가량을 변화시켜 가며 투입하였고, 10분간 250-300 rpm으로 급속 교반하였다. 그 다음 각각의 경우에 있어서의 실리카 입자 크기의 변화를 조사하였다. 사용한 98.08%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  시약은 Junsei Chemical사의 제품이며, 실리카 입자 크기의 변화는 Beckman Coulter사의 Particle Size Analyzer(LS-230)를 사용하여 분석하였다. 또한  $\text{H}_2\text{SO}_4$  이외의 다른 실리카 활성화제들의 효과 비교를 위하여 HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  등을 사용하여 앞서와 동일한 방법으로 실험을 반복하였다. 여기에서 사용된 시약도 모두 Junsei Chemical사의 제품이며 HCl은 36.46%,  $\text{HNO}_3$ 는 63.01%,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 는 98%인 것을 사용하였고, 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 투입하였다. 각각의 실험이 모두 완료된 후에는 적량의 시료를 채취하여 particle size를 분석하였다.

### 3-2. 전통적 방법에 의한 콜로이드 실리카 응집의 최적화

콜로이드 실리카를 제거하기 위하여 사용되는 전통적 응집 방법에는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  또는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 음이온 고분자 응집제 또는 양이온 고분자 응집제를 사용하는 방법 또는 추가적으로  $\text{FeCl}_3$  등의 기타 응집제를 첨가하는 방법 등이 있다. 본 연구에서는 예비 실험을 통하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 음이온 고분자 응집제를 사용하는 경우 가장 좋은 결과를 얻었으며, 인공 CMP 폐수의 응집에 가장 적절한 투입량은 폐수 1 l 당  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 0.25 g/l이고 음이온 고분자 응집제(송원 산업 SA 407J)가 3 ppm/l 폐수인 것으로 실험되었다. 따라서 여기에서는 각 응집제의 투입 순서에 따른 응집 효율 변화 실험을 수행하였으며 실험결과에 대한 해석을 제시하고자 하였다.

희석수를 1,000 ml 씩 두 개의 1 l 비커에 나누어 담은 후 첫 번째 비커의 희석수는 일반적으로 활용되고 있는 응집제의 투입 순서에 따라서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0.25 g 투입하고 5분간 250-300 rpm으로 급속 교반한 다

음 0.1% 음이온 고분자 응집제 수용액 3 ml를 투입하고 역시 5분간 급속 교반한 후 50 rpm에서 30분간 교반하였다. 두 번째 비이커의 회석수에는 첫 번째 비이커에 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 비이커의 sludge volume을 측정하였다. 또한 각각의 상등액을 채취하여 탁도를 측정하고 그 중의 SS 농도( $\text{mg/l}$ )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.

### 3.3. 실리카 활성화제를 추가한 새로운 응집 방법

#### 3.3-1. 실리카 활성화제로 황산을 사용한 경우

여러 실리카 활성화제들 가운데 가장 보편적으로 사용되는 황산을 선택하여 첨가량을 변화시키는 실험을 진행하였다. 회석수를 1 l 비이커에 나누어 담은 후  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% solution을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml 씩 첨가하여 5분간 250-300 rpm으로 교반하였다. 그리고 음이온계 고분자인 SA-407J 수용액(0.1%)을 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. 정지 후 3시간이 경과하면 sludge volume을 측정하였으며 상등액의 탁도 및 SS를 분석하였다.

#### 3.3-2. 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 수용액(0.1%) 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 3시간이 경과한 후 sludge volume을 측정하였으며 상등액의 탁도 및 SS를 분석하였다.

#### 3.3-3. 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. 그리고 나서 음이온계 고분자인 SA-407J 수용액(0.1%) 3 ml와 0.25 g의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 앞의 실험들에서와 같은 방법으로 투입하고 각 경우에 대하여 sludge volume을 측정하였으며, 상등액의 탁도 및 SS를 비교하였다.

### 3.4. 황산이 실리카 활성화제로 이용되는 응집 공정의 최적화

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 최적 투입량을 결정하기 위하여 회석수를 1 l 비이커에 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 수용액(0.1%)을 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 그 다음  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가량을 0.1-0.5 g으로 다양하게 변화시켜가며 투입하여 5분간 교반시키고 30분간 50 rpm으로 교반시켰다. 교반을 정지한 후 3시간이 지나면 각각의 sludge volume을 측정하고 SS의 농도를 분석하였다.

다음에는 음이온 고분자 응집제의 최적 투입량을 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 마찬가지로 회석수를 1 l 비이커에 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 수용액(0.1%)을 1-5 ml로 다양하게 변화시켜가며 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 그 다음  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0.25 g 첨가하고 5분 교반 후 30분간 50 rpm으로 교반시켰다. 교반을 정지한 후 3시간이 지나면 각 경우의 sludge volume을 측정하고 SS의 농도를 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 실리카의 활성화

Fig. 1에는 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. 원수 중의 실리카 입자의 평균 크기는 약  $0.08 \mu\text{m}$ 이고, 0.5 ml의 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 0.25 ml를 첨가하여 실험해 보았으나 그 결과는 약  $0.107 \mu\text{m}$ 로써, 첨가하지 않은 원수중의 입자 크기와 비교하여 크게 달라지지 않은 것을 알 수 있었다. 따라서 활성화제로 황산을 사용한 경우의 최적의 첨가량은 처리 폐수 1 l당 10% 황산 수용액 0.5 ml 일 것으로 추정할 수 있었다. 이와 같은 결과는 음이온의 첨가가 너무 적은 경우 실리카 입자를 둘러싸고 있는

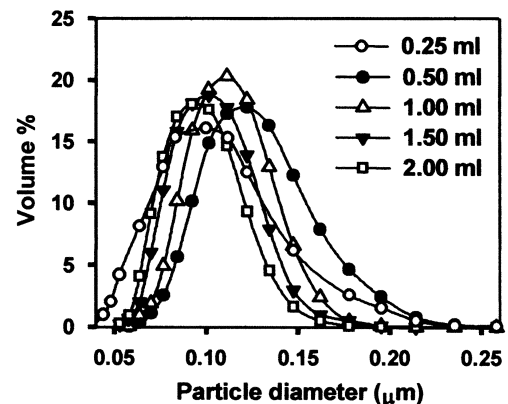


Fig. 1. Particle size distributions with varying dosages of sulfuric acid.

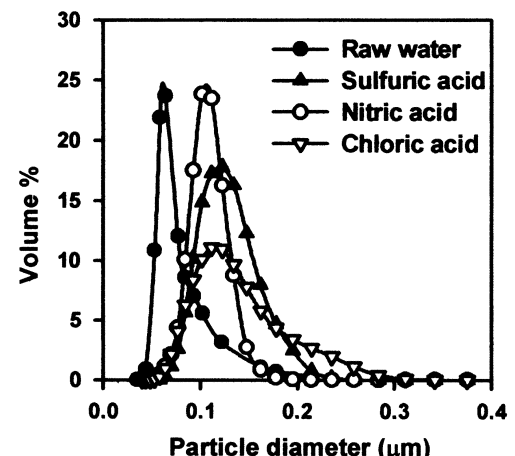


Fig. 2. Particle size distributions for various silica activators.

Table 1. Zeta potential values for various silica activators

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

Stern layer의 양의 전하와 음이온 사이의 인력효과가 미미하여 실리카 입자들간의 충돌회수 증가에 의한 반응률의 변화 또는 그에 따른 실리카 입자 크기의 변화가 거의 없으며 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 황산을 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 입자의 증대에 가교 역할을 한 음이온의 영향에 의해 전체적인 포텐셜이 원수에 비해 음의 방향으로 증가한 것으로 추정되었다.

#### 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. 순서를 바꾸어 처리한 경우 최종 sludge volume이 370 ml/l에서 250 ml/l로 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 효과면에서 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 고분자 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

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

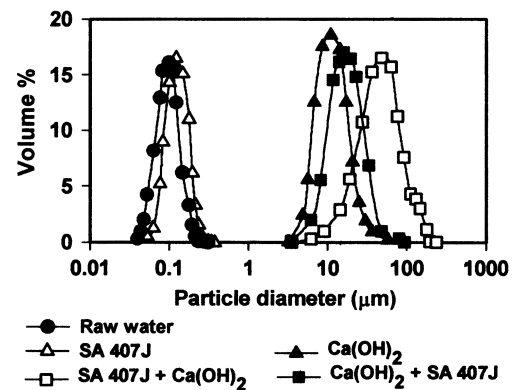
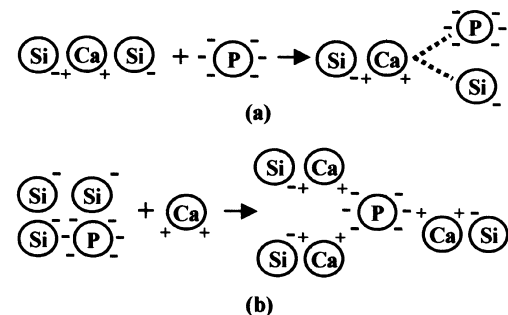
Fig. 3. Effect of sequence changes in chemical treatments for the conventional method on a particle size distribution with using 0.25 g/l of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and 3.0 mg/l of SA-407J.

Fig. 4. Postulated flocculation mechanism.

과정에서 고분자 응집제의 가교 역할이 강화되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 응집은 좀더 효율적으로 이루어져 Fig. 3에서 보이듯이 생성되는 flocc의 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.

#### 4-3. 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 언급한 실리카의 활성화 조건과 동일하게 처리 폐수 1 l 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 음전하의 세기를 증가시켜 최종적으로 형성되는 flocc의 크기를 크게하는 동시에 밀도도 증대시키는 것으로 추정된다. 그러나 좀더 구체적으로 실리카의 응집에서 황산이 어떤 역할을 하는지, 그리고 이러한 현상이 황산의 어떤 특성과 연

Table 3. Sludge volumes with varying dosages of sulfuric acid

$\text{H}_2\text{SO}_4$ dosage(ml)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Sludge volume(ml/l)	250	150	190	350	400

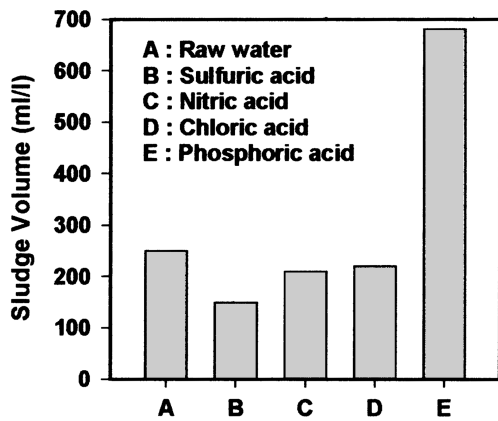


Fig. 5. Sludge volume with using various silica activators.

관되는 것인지를 알아볼 필요가 있으므로 황산 중의  $H^+$  이온과  $SO_4^{2-}$  이온을 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. 이때 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 부서져 버리는 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 volume

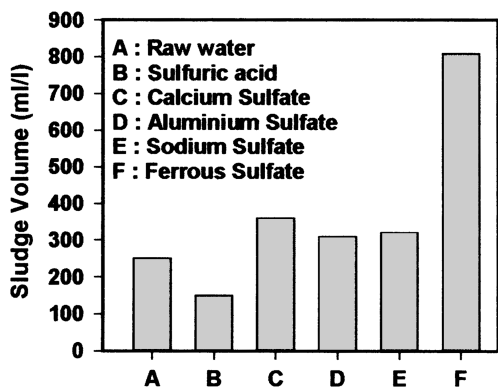


Fig. 6. Sludge volume with using various sulfate compounds.

을 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 종합해 볼 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 입자의 음전하가 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.

#### 4-4. 황산이 추가 투입되는 응집 공정의 최적화

황산과 음이온 고분자의 첨가량을 각각 0.5 ml와 3 ml로 고정시키고  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량만 다양하게 변화시켜가며 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 처리후의 sludge volume과 상등액 중의 SS 농도를 나타내었는데,  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량이 0.25 g 이상인 때부터 SS의 농도가 급격히 감소함을 보이며, sludge volume 또한 이와 유사한 경향을 보인다. 따라서 가장 적합한  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량은 0.25 g인 것으로 결정되었다. 여기서  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량이 0.1 g 이하인 경우 절반정도밖에 감소하지 않게 되는데 이는 음의 전하를 띠는 콜로이드 실리카 입자에 비하여 너무 부족한 양의  $Ca^{2+}$  이온이 공급되었기 때문으로,  $Ca(OH)_2$ 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  $Ca(OH)_2$ 의 양이 0.3 g을 초과하게 되면 sludge volume이 다시 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 너무 과다한 양의  $Ca^{2+}$  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  $Ca(OH)_2$ 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 생성되는 플록의 크기도 작고 밀도도 작아서 완전히 침강하는데 많은 시간을 필요로 하였다. 또한 3 ml 이상을 첨

Table 4. Sludge volumes with varying dosages of coagulants

$Ca(OH)_2$ dosage(g)	SA407 dosage(ml)	Sludge volume(ml/l)	SA407 dosage(ml)	$Ca(OH)_2$ dosage(g)	Sludge volume(ml/l)
0.10	3	480	1	0.25	610
0.20	3	180	2	0.25	300
0.25	3	150	3	0.25	150
0.30	3	160	4	0.25	200
0.40	3	195	5	0.25	190
0.50	3	200			

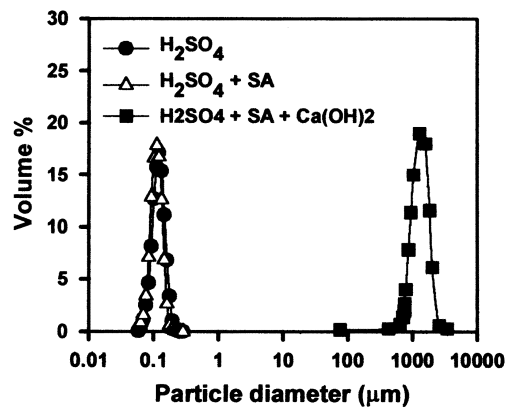


Fig. 7. Particle size distributions at each stage of chemical treatments.

가한 경우 첨가량을 아무리 증가시켜도 sludge volume의 감소 효과에는 크게 차이가 없으며 오히려 생성되는 플록의 점도가 너무 높아져서 한테 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  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 차례로 첨가하고 5분 동안 급속으로 교반한 후에는 입자의 평균 크기가 1,000-1,200  $\mu\text{m}$ 이었으며, 완속 교반까지 끝난 후에는 더욱 커져서 약 10-15 mm에 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 붙어 버릴 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  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 첨가한 후에는 potential이 급격히 감소하여 zero에 근접하는 것으로 나타나 응집이 효과적으로 이루어 졌음을 알 수 있었다.

Table 6에는 각각의 처리 후의 최종 sludge volume과 평균 침강 속도를 측정된 결과를 비교하여 나타내었다. 이때 sludge volume은 앞에서와 마찬가지로 마지막 처리가 끝나고 3시간 후의 값이며, 평균 침강 속도는 이를 300 rpm으로 1분간 급속 교반하고 정지시킨 다음 1분 동안의 침강 속도의 평균값이다. Sludge volume과 평균 침강 속도의 두 가

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

Sample	Zeta potential(mV)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-47.6
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SA407J}$	-46.9
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SA407J} + \text{Ca(OH)}_2$	-15.4
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-47.6
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2$	-14.4
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SA407J}$	-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)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{SA 407J}$	340	73.3
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SA 407J} + \text{Ca(OH)}_2$	150	121.43

지 측면 모두 SA-407J polymer를 먼저 투입한 경우가 더 우수한 것으로 나타나,  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 먼저 첨가한 경우보다 생성되는 플록의 밀도가 더 높고 더 단단한 것을 알 수 있었다.

이상의 Jar-test에 의한 결과를 정리하면 최적 상태의 응집효과를 얻기 위해서는, 7,000 ppm의  $\text{SiO}_2$ 로 오염된 CMP 폐수 1 l당 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Ca(OH)}_2$ 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 플록이 형성되고 sludge volume은 150 ml/l 이하로 감소하며, 상등액 중의 SS 농도는 7,000 ppm 이상에서 10 ppm 이하로 현저히 감소하는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 실리카의 SS 농도가 7,000 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  $\text{H}^+$  이온의 농도를, 그리고 황산 알루미늄의 경우에는  $\text{SO}_4^{2-}$  이온 농도를 투입된 황산량과 동일하도록 하여 실시한 실험결과 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  $\text{NH}_4^+$  이온과  $\text{SO}_4^{2-}$  이온 사이의 인력이  $\text{Cl}^-$  또는  $\text{NO}_3^-$  와의 인력에 비해 보다 강력하게 작용하나 양이온인  $\text{Al}^{3+}$ 가 추가적으로 투입되는 경우  $\text{Al}^{3+}$ 가 실리카 입자에 흡착되어 실리카 입자의 표면 음전하를 감소시키는 효과와 따라서 실리카 입자를 둘러싸고 있는  $\text{NH}_4^+$  이온의 세기도 약해지는 효과를 나타내어 결국 세기가 약해진  $\text{NH}_4^+$  이온과  $\text{SO}_4^{2-}$  이온 사이의 인력이 감소하게 되기 때문인 것으로 해석된다.

(2) 황산을 이용하는 콜로이드 실리카의 응집에 있어서는 응집제의 투입 순서를 황산, 음이온 고분자 응집제,  $\text{Ca(OH)}_2$ 로 하는 경우가 기존의 응집제 투입 순서에 비해 응집제의 크기와 최종 슬러지의 부피 면에서 가장 우수한 결과를 주었다. 이는 활성화된 실리카 입자에  $\text{NH}_4^+$  이온 이외의 양이온이 먼저 투입되고 나면 그 양이온을 핵으로 하여 음이온 콜로이드 입자들의 응집체가 형성되며 양이온은 응집체의 중앙에 위치하게 되고 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 응집제가 먼저 투입되는 경우에는 콜로이드 입자 표면의 음전하 세기와 고분자 응집제의 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 1 l 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.

## 감 사

본 연구는 정부의 과학기술부에서 지원되는 국가 중점 연구 사업의 하나인 “수자원 활용공정 기술개발” 연구 사업의 일부로 수행되었으며 과학기술부의 연구비 지원에 대해 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Hammer, M. J.: “Water & Wastewater Technology,” Prentice Hall, **21-22**, 33(1996).
2. Iler, R. K.: “The Chemistry of Silica,” Wiley, New York(1979).
3. Kwak, J. W.: “Physico-chemical Principle and Practice of Water Treatment,” Jisem, 161(1998).
4. Gerold Schmidt, R. and Günter Türk, H.: US Patent 5, 851, 502(1998).
5. Duan, J. and Gregory, J.: *Colloids and surfaces A*, **107**, 309(1996).
6. Peter Nauroth, W. and Robert Kuhlmann, E.: US Patent 4, 857, 289 (1989).
7. Quesada, M., Callejas, J. and Hidalgo, R.: *Colloids and surfaces A*, **159**, 239(1999).
8. Sparnaay, M. J.: “The Electrical Double Layer,” Pergamon Press(1972).
9. Japan Patent 10-118665(1998).
10. Bergna, H. E.: “The Colloid Chemistry of Silica,” A.C.S.(1994).
11. Birchall, J. D.: *Chem. Br.*, **26**(2), 141(1990).