

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0134085
(43) 공개일자 2019년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 7/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 7/365 (2013.01)**Y02W 30/50** (2015.05)(21) 출원번호 **10-2018-0059273**(22) 출원일자 **2018년05월24일**심사청구일자 **2018년05월24일**

(71) 출원인

최윤진서울특별시 송파구 양재대로 1222, 올림픽 선수
기자촌아파트 217-502 (방이동, 올림픽선수기자촌
아파트)

(72) 발명자

최윤진서울특별시 송파구 양재대로 1222, 올림픽 선수
기자촌아파트 217-502 (방이동, 올림픽선수기자촌
아파트)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 시멘트 제조 공정에서 발생되는 염소 바이패스 더스트의 재활용 방법**(57) 요약**

청구항 제1항 및 제2항에 기재된 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 시멘트 제조 공정 중의 소성로에서 배출되는 염소 바이패스 더스트(CBD)의 재활용 방법이 개시된다. 이 재활용 방법에 따르면, 시멘트 제조 공정에서 발생되어 대부분 매립되고 있는 폐기물인 CBD로부터 그 주성분인 염소와 칼륨을 염화칼륨의 형태로 회수하여 재활용하며, 납을 포함하는 중금속을 침전, 여과하여 납 제련 원료로 회수하여 재활용하며, 염소 및 납 등의 중금속이 제거된 석고를 주성분으로 하는 탈염소 슬러지는 시멘트 원료로 재활용할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

시멘트 제조 공정 중의 소성로에서 배출되는 염소 바이패스 더스트(CBD)의 재활용 방법으로서,

- (a) CBD에 물을 혼합하여 CBD 슬러리를 제조한 후, 상기 CBD 슬러리에 무기산을 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;
- (b) 상기 혼합물에 유기산을 더 투입하여 상기 CBD를 상기 무기산 및 상기 유기산과 반응시키기 위한 반응 혼합물을 생성하는 단계;
- (c) 상기 반응 혼합물에 알칼리성 화합물을 첨가하여 상기 반응 혼합물의 pH를 4까지 단계적으로 올리는 단계; 및
- (d) 상기 반응 혼합물을 pH 4 ~ 4.5의 범위에서 0.5 시간 이상 더 교반한 후, 상기 반응 혼합물을 고액 분리하는 제1 고액 분리 단계;를 포함하는 재활용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (e) 상기 제1 고액 분리에서 얻어진 여과액에 알칼리성 화합물을 첨가하여 상기 여과액의 pH를 7 ~ 10.5로 올려 2 시간 이상 교반하고, 상기 여과액에 황화나트륨을 더 첨가하고 1 시간 이상 더 교반하고, 상기 여과액의 pH를 6.5 ~ 7.5로 내리고, 이 여과액에 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 제2 고액 분리함으로써 납을 포함하는 중금속이 농축된 고형물 슬러지 및 염화칼륨이 농축된 여과액을 얻는 제2 고액 분리 단계; 및
- (f) 상기 여과액을 농축한 후, 상온으로 냉각하여 정석 석출시키거나, 또는 상기 여과액을 (a) 단계에 재투입하여 농도를 포화 용액 이상으로 한 후 이를 정석 석출시켜 KCl을 회수하는 단계를 더 포함하는 재활용 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, (a) 단계에서 상기 CBD 슬러리는 상기 CBD 100 중량부에 물 400 ~ 600 중량부를 혼합하여 생성된 것이며, 상기 무기산은 황산, 염산 및 질산 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하며, (a) 단계의 혼합물의 pH는 1.5 ~ 2.5의 범위인 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, (b) 단계의 유기산은 아세트산, 말레인산, 구연산 및 아크릴산 중에서 선택된 적어도 1종이며, (b) 단계의 반응 혼합물의 pH는 1 ~ 2의 범위이며, (b) 단계에서 상기 반응 혼합물이 50 ~ 70 °C에서 1 ~ 2 시간 동안 교반되어 상기 반응 혼합물로부터 납을 포함하는 중금속이 액상 중으로 추출되는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, (c) 단계에서 상기 알칼리성 화합물은 소석회(Ca(OH)_2), 탄산칼슘(CaCO_3) 및 생석회(CaO)중에서 선택된 적어도 1종이며, (c) 단계에서 상기 알칼리성 화합물을 사용하여 상기 반응 혼합물의 pH를 4까지 단계적으로 올리되, pH 2이하에서 1~2시간 유지하고, pH 2에서 pH 3까지 1~2 시간에 걸쳐서 pH를 천천히 올리며, 다시 pH 3에서 pH 4까지 1~2 시간에 걸쳐서 pH를 천천히 올려서 납 성분을 수용성 유기산납으로 전환하며, 이때 상기 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C인 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, (d) 단계에서 상기 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C인 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 7

제1항 및 제2항에 있어서, 상기 제1 고액 분리 및 제2 고액 분리에 의하여 얻어진 고형물 슬러지는 건조 후 시

멘트 원료로 재활용되는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, (e) 단계에서 상기 알칼리성 화합물은 소석회, 탄산칼슘 및 생석회 중에서 선택된 적어도 1종이며, 상기 알칼리성 화합물을 사용하여 상기 여과액의 pH를 7 ~ 10.5의 범위로 올리되, 상기 여과액의 pH가 낮을수록 교반 시간을 길게 하는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 여과액의 pH가 7 ~ 9 미만인 경우 12 시간 이상 교반하고, 상기 여과액의 pH가 9 ~ 10.5인 경우 2 ~ 4 시간 교반하는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, (e) 단계에서 상기 황화나트륨은 상기 여과액 중의 납 함량에 대해 1.5 ~ 2.5 당량의 함량으로 투입되는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, (e) 단계에서 상기 여과액의 pH를 6.5 ~ 7.5로 조정하는 것은 황산, 염산 및 질산중에서 선택된 적어도 1종의 무기산을 사용하여 실행되는 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, (e) 단계에서 상기 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 100~300 rpm의 속력으로 상기 여과액을 저속 교반하여 상기 납을 포함하는 중금속이 농축된 고형물 슬러지를 응집하며, 이때 상기 여과액의 온도는 50 ~ 70 °C인 것을 특징으로 하는 재활용 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시멘트 제조 공정에서 발생하여 대부분 매립되어 폐기되는 염소 바이패스 더스트(이하 'CBD'(Chlorine Bypass Dust)로 칭한다)를 재활용하는 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 시멘트 제조 공정에서 발생하여 대부분 매립되어 폐기되는 CBD로부터 그 주성분인 염소와 칼륨은 염화칼륨의 형태로 회수하여 재활용하며, 납을 포함하는 중금속은 침전 및 여과하여 납 제련 원료로 회수하여 재활용하며, 염소 및 납 등의 중금속이 제거된 석고를 주성분으로 하는 탈염소 슬러지는 시멘트 원료로 재활용할 수 있는, 시멘트 제조 공정에서 발생하는 CBD의 재활용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 시멘트 산업에서 처리되는 산업폐기물 및 일반 폐기물이 증가함에 따라 이들 폐기물에 포함되어 있는 염소 등의 휘발성 성분이 킬른 내에서 증가하고 있어, 시멘트의 품질이나 시멘트 킬른계의 운전에 악영향을 미칠 수 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위해 염소를 시멘트 제조 설비로부터 제거하는 염소 바이패스 장치가 설치되어 운영되고 있다.

[0004] 이 염소 바이패스 장치는 킬른과 예비가열기(preheater) 사이에서 휘발과 응축을 반복하여 농축되는 염소 등의 휘발성 성분을 제거하기 위해서, 킬른의 후단부로부터 배기가스를 추출하여 냉각함으로써 염소 화합물을 주성분으로 하는 휘발성 성분이 고화된 CBD를 생성하고, 이 CBD를 시스템 외부로 배출함으로써 염소를 킬른으로부터 제거하는 장치이다.

[0005] 아래 표 1은 시멘트 킬른으로부터 염소 바이패스 장치를 통하여 얻은 CBD의 성분 사례를 나타낸다. 표 1을 참조하면, 염소 바이패스 장치에서 배출되는 CBD에는 다량의 염소 화합물과 유해 중금속이 포함되어 있다. 중금속 중에서는 비점이 낮은 납의 함량이 높다. CBD로부터 염소 함유 성분과 납 등의 중금속 성분을 여과액으로 용출시키고 남은 석고를 주성분으로 하는 슬러지는 시멘트 원료로 재활용될 수 있다. 표 1에 근거할 때, 산을 사용

하여 pH를 낮게 유지하여 추출하면, 산과 반응하거나 용해도가 높은 K_2O , Na_2O , MgO , Cl 및 중금속류는 여과액으로 추출될 수 있다. 반면 함량이 K 및 Cl 다음으로 높은 CaO 는 무기산 가운데 황산과 반응하거나 CBD 중의 SO_3 성분과 반응하여 석고($CaSO_4$)가 되어 슬러지 주요 성분이 될 것이다. 또한 불용성이며 산과도 잘 반응하지 않는 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 등은 석고와 함께 슬러지 형태로 얻게 된다. 이들은 시멘트 제조의 필수 원료이므로, 이들을 건조하면 시멘트 원료로 재활용이 가능하다. 한편, 여과액으로 용출되는 납을 포함하는 중금속들은 pH를 알칼리 영역으로 조정하고 황화나트륨과 같은 침전제를 가하여 여과함으로써 슬러지 형태로 회수되어 납 제련용 원료로 재활용될 수 있으며, 납은 여과액으로부터는 농축과 냉각 조작을 통한 정석 과정을 거쳐 순수한 염화칼륨(KCl)을 회수할 수 있다.

표 1

[0006]

킬른 #1	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
	3.31%	1.48%	0.72%	10.44%	0.40%
	SO_3	K_2O	Na_2O	Cl	
	5.76%	41.85%	1.29%	23.63%	
	Cu	Pb	Cd	Cr	
	30 ppm	14,409 ppm	396 ppm	20 ppm	
킬른 #2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
	4.03%	1.71%	0.82%	14.75%	0.58%
	SO_3	K_2O	Na_2O	Cl	
	4.87%	39.14%	1.42%	21.12%	
	Cu	Pb	Cd	Cr	
	25 ppm	16,551ppm	400 ppm	30 ppm	

[0007]

현재 실용화되었거나 시도되고 있는 방법 가운데, 가장 전형적인 방법은 CBD를 물로 세척함으로써 염소 성분을 용출시키고 여과를 통해 고액 분리하는 방법이다. 이때, 필요에 따라 탈염소 슬러지는 추가 세정하여 시멘트 원료로 재사용하고, 여과 및 세정 후의 여과액에 pH 조정제나 중금속 침전제를 첨가하고 여과함으로써 중금속을 포함한 고형물을 제거하고 남은 여과액은 정석 과정을 통해 염화칼륨으로 회수하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 CBD 중에 다양한 형태로 존재하는 납을 필요한 수준까지 제거하기가 쉽지 않아 탈염소 슬러지 중의 납 함량이 높기 때문에 시멘트 원료로의 재활용하기 곤란하다. 또한 상기 여과액으로부터 염화칼륨 형태로 염소를 추출하고 남은 슬러지는 납 화합물 형태로 회수되어도 납 함량이 낮아 재활용되기 어렵고 결국 폐기물로 매립될 수 밖에 없다.

[0008]

한국 등록특허 제1561637호는, CBD에 산성수용액과 석고를 혼합하되, CBD와 산성 수용액을 1:1 ~ 1:5의 비율로 하고, 이산화탄소를 불어 넣어 30 분 ~ 3 시간 동안 K 및 Cl 을 추출한 뒤 여과하는 방법을 개시한다. 여기에서, 슬러지는 시멘트 원료로 사용할 수 있고, 여과액 중에 다시 이산화탄소를 주입하고 철 함유 무기광물을 첨가하여 중금속을 침전 제거하면, 염화칼륨을 회수할 수 있다. 그러나, 제1561637호는 염화칼륨을 회수하는 것을 목표로 하고 있어서 전단계에서 생성되는 슬러지 중에서 납 등의 중금속을 제거하는 것에 대하여는 언급하지 않는다.

[0009]

한국 등록특허 제1789701호는 CBD 100 중량부에 대해 물 100 ~ 500 중량부를 가하여 5 ~ 60 분간 교반하되, 중금속을 불용성의 산화물로 전환시키기 위해 $NaClO$ 를 첨가하는 방법을 개시한다. 반응 후 여과하면, 염화칼륨 성분이 추출된 여과액 중의 중금속은 감소하지만, 슬러지중에는 중금속이 농축되고, 단지 중금속의 용출을 억제하는 것이므로 얻어진 슬러지를 시멘트 원료로 재활용하는 것은 곤란하다.

[0010]

상기한 바와 같이 본 기술분야에서 대부분의 연구가 염화칼륨의 회수에만 집중되어 있어, 회수 후 슬러지의 재활용 및 슬러지로부터 중금속의 대부분을 차지하는 납을 효과적으로 회수할 수 있는 방법에 대한 필요성이 크다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명의 일 목적은, 시멘트 제조 공정에서 발생되어 대부분 매립되고 있는 폐기물인 CBD로부터 그 주 성분인 염소와 칼륨을 염화칼륨의 형태로 회수하여 재활용하며, 납을 포함하는 중금속을 침전, 여과하여 납 제련 원료로 회수하여 재활용하며, 염소 및 납 등의 중금속이 제거된 석고를 주성분으로 하는 탈염소 슬러지는 시멘트 원료로 재활용하는, 시멘트 제조 공정에서 발생하는 CBD의 재활용 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 시멘트 제조 공정 중의 소성로에서 배출되는 염소 바이패스 더스트(CBD)의 재활용 방법으로서,

[0013] (a) CBD에 적당한 배율의 물을 혼합하여 CBD 슬러리를 제조한 후, 상기 CBD 슬러리에 무기산을 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

[0014] (b) 상기 혼합물에 유기산을 더 투입하여 상기 CBD를 상기 무기산 및 상기 유기산과 반응시키기 위한 반응 혼합물을 생성하는 단계; 및

[0015] (c) 상기 반응 혼합물에 알칼리성 화합물을 첨가하여 상기 반응 혼합물의 pH를 4까지 단계적으로 올리는 단계;

[0016] (d) 상기 반응 혼합물을 pH 4 ~ 4.5, 바람직하게는 4 ~ 4.3의 범위에서 0.5 시간 이상 더 교반한 후, 상기 반응 혼합물을 고액 분리하는 제1 고액 분리 단계;

[0017] (e) 상기 제1 고액 분리에서 얻어진 여과액에 알칼리성 화합물을 첨가하여 상기 여과액의 pH를 7 ~ 10.5로 올려 2 시간 이상 교반하고, 상기 여과액에 황화나트륨을 더 첨가하고 1 시간 이상 더 교반하고, 상기 여과액의 pH를 6.5 ~ 7.5로 내리고, 이 여과액에 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 제2 고액 분리함으로써 납을 포함하는 중금속이 농축된 고형물 슬러지 및 염화칼륨이 농축된 여과액을 얻는 제2 고액 분리 단계; 및

[0018] (f) 상기 여과액을 농축한 후, 상온으로 냉각하여 정석 석출시키나, 또는 상기 여과액을 (a) 단계에 재투입하여 농도를 포화 용액 이상으로 한 후 이를 정석 석출시켜 KCl을 회수하는 단계를 더 포함될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (a) 단계에서 상기 CBD 슬러리는 상기 CBD 100 중량부에 물 400 ~ 600 중량부를 혼합하여 생성된 것이며, 상기 무기산은 황산, 염산 및 질산 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하며, (a) 단계의 혼합물의 pH는 1.5 ~ 2.5의 범위일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (b) 단계의 유기산은 아세트산, 말레인산, 구연산 및 아크릴산 중에서 선택된 적어도 1종이며, (b) 단계의 반응 혼합물의 pH는 1 ~ 2의 범위이며, (b) 단계에서 상기 반응 혼합물이 50 ~ 70 °C에서 1 ~ 2 시간 동안 교반되어 상기 반응 혼합물로부터 납을 포함하는 중금속이 액상 중으로 추출될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (c) 단계에서 상기 알칼리성 화합물은 소석회(Ca(OH)_2), 탄산칼슘(CaCO_3) 및 생석회(CaO)중에서 선택된 적어도 1종이며, (c) 단계에서 상기 알칼리성 화합물을 사용하여 상기 반응 혼합물의 pH를 4까지 단계적으로 올리되, pH 2 이하(전형적으로 pH 1 ~ 2)에서 1~2시간 유지하고, pH 2에서 pH 3까지 1~2 시간에 걸쳐서 pH를 천천히 올리며, 다시 pH 3에서 pH 4까지 1~2 시간에 걸쳐서 pH를 천천히 올려서 납 성분을 수용성 유기산납으로 전환하며, 이때 상기 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (d) 단계에서 상기 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제1 및 제2 고액 분리에 의하여 얻어진 고형물 슬러지는 건조 후 시멘트 원료로 재활용될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (e) 단계에서 상기 알칼리성 화합물은 소석회, 탄산칼슘 및 생석회 중에서 선택된 적어도 1종이며, 상기 알칼리성 화합물을 사용하여 상기 여과액의 pH를 7 ~ 10.5의 범위로 올리되, 상기 여과액의 pH가 낮을수록 교반 시간을 길게 하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 여과액의 pH가 7 ~ 9 미만인 경우 12 시간 이상 교반하고, 상기 여과액의 pH가 9 ~ 10.5인 경우 2 ~ 4 시간 교반하는 것이 바람직할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (e) 단계에서 상기 황화나트륨은 상기 여과액 중의 납 함량에 대해 1.5 ~ 2.5 당량의 함량으로 투입될 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (e) 단계에서 상기 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 100 ~ 300 rpm의 속력으로

로 상기 여과액을 저속 교반한 후 여과하여 상기 납을 포함하는 중금속이 농축된 고형물 슬러지를 여액으로 분리하며, 이때 상기 여과액의 온도는 50 ~ 70 °C일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따라 CBD를 처리하면, 첫 번째 탈염소 고형물 슬러지는 시멘트 제조 공정에 나쁜 영향을 줄 뿐만 아니라 철근을 부식시켜 콘크리트의 강도를 떨어뜨리는 염소와 인체에 유해한 납 등의 중금속이 제거된 석고를 주 성분으로 하는 것으로서 이는 건조되어 시멘트 원료로 재활용될 수 있다. 또한, 추출된 염화칼륨과 납을 포함하는 중금속을 포함하는 여과액은 추가적으로 처리되어 이로부터 납을 포함한 중금속은 두 번째 고형물 슬러지로 침전 분리하여 납 제련 원료로 재활용될 수 있으며, 남은 여과액으로부터는 정석 공정을 통해 염화칼륨 결정이 석출되어 귀중한 자원으로서 재활용될 수 있다. 따라서 CBD 중에서 가장 함량이 많은 칼륨 성분 및 염소 성분은 염화칼륨으로서 재활용될 수 있으며, 중금속 가운데 함량이 가장 높은 납 성분은 납 제련 원료로 재활용될 수 있다. 계속하여 결정 석출 후 남은 염화칼륨이 포화된 여과액은 적당한 물을 추가하여 상기 (a) 단계의 CBD 추출 공정에 리사이클할 수도 있다. 이를 통해 지금까지는 전량 지정폐기물로 매립되거나 또는 일부 염화칼륨만 회수하고 매립되었던 폐기물의 대부분을 재활용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 시멘트 제조 공정 중의 소성로에서 배출되는 염소 바이패스 더스트(CBD) 재활용 방법에 대해 더 상세하게 설명한다.

[0029] CBD 중의 납 성분은 통상 0.5 중량% ~ 2.0중량% 정도의 함량으로 존재하는데 이들은 $PbCl_2$, $PbSO_4$, PbO , $PbCO_3$ 및 $Pb(OH)_2$ 등의 다양한 형태로 존재하고 있으며, 특히 $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$ 및 PbO 등은, 아래 표 2의 주요 납 화합물의 용해도적(K_{sp}) 및 용해도 값으로부터 알 수 있듯이, 안정하면서도 난용성 화합물이기 때문에 넓은 pH 범위에서 미량으로 용해되므로 고형물 슬러지로부터 용출시켜 제거하는 것이 쉽지 않다(아래 표 2 참조).

표 2

명칭	용해도적(25 °C)	용해도(g /100 g 물)
탄산납($PbCO_3$)	1.46×10^{-13}	-
염화납($PbCl_2$)	1.17×10^{-5}	-
수산화납 $Pb(OH)_2$	1.42×10^{-20}	-
황산납($PbSO_4$)	1.82×10^{-8}	-
황화납 (PbS)	3.0×10^{-28}	-
아세트산납($Pb(CH_3COO)_2$)	-	44.3 g @20 °C
질산납($Pb(NO_3)_3$)	-	56.5 g@20 °C
산화납(PbO)	-	0.001@20 °C

[0031] 이러한 난용성 화합물이 액상으로 용출하여도 여과를 하기 위해 pH를 올릴 때 석출되지 않고 용액 중에 존재할 수 있도록 하는 조건을 조성할 필요가 있다. 예를 들면, 납 이온의 경우 pH를 4 이상으로 올릴 때 다시 $Pb(OH)_2$, $PbCl_2$, $PbSO_4$ 등으로 다시 전환될 수 있고, 이런 경우 K_{sp} 에 해당하는 미량의 납만 여과액으로 용출되고, 나머지는 다시 고형물이 된다. 따라서 본 발명의 재활용 방법은 pH 4 이상에서도 용해성 납 성분으로 존재할 수 있도록, 수용성 납화합물 또는 착화합물성 납이 되도록 처리하는 방법을 사용한다. 이렇게 하여 염화칼륨 및 납을 포함한 중금속 성분이 여과액중으로 추출되고 잔류하는 탈염소 고형물 슬러지는 건조 후 시멘트 원료로 재활용될 수 있다. 다음으로 여과액에 포함되어 있는 납을 포함하는 중금속을 제거한 후 남은 여액을 농축 및 냉각하면 염화칼륨이 회수될 수 있다. 본 발명의 재활용 방법은 납을 포함한 중금속을 제거하기 위하여 pH를 알칼리성으로 하여 수산화물 형태로 제거하고, 특히 납과 같이 수산화물 형태로 전부 제거되지 않는 중금속 성분을 처리하기 위하여 황화나트륨을 이용하여 제거하는 방법을 병용한다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 CBD 재활용하는 방법에 대해 더 상세하게 설명한다.

- [0033] 본 발명의 일 측면에 따른 시멘트 제조 공정 중의 소성로에서 배출되는 염소 바이패스 더스트(CBD)의 재활용 방법은 (a) CBD에 적당한 배율의 물을 혼합하여 CBD 슬러리를 제조한 후, 상기 CBD 슬러리에 무기산을 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계로 시작된다.
- [0034] CBD에는 상기 표 1에서 알 수 있듯이 고온의 시멘트 소성로에서 휘발되어 배출되는 Cl, S, Pb, Na, K 등의 다양한 저융점 원소와 기류에 의해 동반되어 배출되는 시멘트 주성분인 Ca, Fe, Al, Si 등의 여러 가지 원소가 다양한 화합물 형태로 존재한다.
- [0035] 본 발명에서는 특히 비점이 낮아 가장 중금속 가운데 많이 포함되어 있는 납의 경우 여러 종류의 납 화합물의 형태로 포함되어 있기 때문에 이를 모두 액상으로 추출해내기 위해서는 강한 산성으로 하여 일정 시간 동안 용해한다. 또한, 본 발명에서는 고액 분리 여과를 하기 위해 그리고 후속 장치의 부식을 방지하기 위해 pH를 높이는 상황에서도 시멘트 원료로 재사용할 고형물 슬러지 내에 잔류 납을 최소화하기 위하여 여전히 이온 상태로 존재하도록 하는 조건을 조성한다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예에 있어서, (a) CBD에 적당한 배율의 물을 혼합하여 CBD 슬러리를 제조한 후, 상기 CBD 슬러리에 무기산을 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계에서 CBD 슬러리를 준비할 때 CBD의 유동성을 좋게 하기 위해서 CBD 100 중량에 물 400 ~ 600 중량을 사용한다. 무기산으로는 황산, 염산, 질산 가운데 1 종 이상을 사용할 수 있다. 무기산 가운데 반응 후 석고로 되어 고형물 슬러지를 시멘트 원료로 재활용하기에 더 유리한 황산만을 사용하거나, 황산을 주로 사용하면 생성되는 석고로 인해 액의 점도가 너무 커진다. 이 경우에는 물의 사용량을 500 ~ 600 중량부로 하는 것이 바람직하다. 반면, 염산만 사용하는 경우 염화칼륨의 수득률은 높아질 수 있지만, 슬러지 중의 염소 농도가 높아져 시멘트 원료로 재활용하는데 제한요인이 될 수 있다. 무기산의 효과를 높이기 위해 황산, 염산, 및 질산을 혼합 사용하는 경우, 황산은 Ca 성분을 CaSO_4 로 전환할 수 있는 양 이상으로 투입하고, 염산은 최대량으로 사용하는 경우 통상적으로 염소 음이온을 보충하기 위하여 CBD 중의 K 당량과 Cl 당량의 차이(K 당량 - Cl 당량)만큼 투입하며, 마지막으로 질산은 황산과 염산을 투입하고 나서 pH 1.5 내지 2.5, 예를 들면 pH 2에 도달할 때까지 투입하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 얻어진 (a) 단계의 혼합물의 pH는 1.5 ~ 2.5, 예를 들면 1.5 ~ 2의 범위일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 염소 바이패스 더스트(CBD)의 재활용 방법의 다음 단계는 (b) 상기 혼합물에 유기산을 더 투입하여 CBD를 무기산 및 유기산과 반응시키기 위한 반응 혼합물을 생성하는 단계이다. 이 단계에서 반응 혼합물은 50 ~ 70 °C에서 1 ~ 2 시간 동안 교반되어 반응 혼합물로부터 납을 포함하는 중금속이 액상 중으로 추출된다.
- [0038] 이 단계에서 유기산으로는 아세트산, 말레인산, 구연산, 및 아크릴산 등의 유기산 가운데 1 종 이상을 CBD 100 중량부에 대하여 4 ~ 8 중량부를 투입하면 pH는 2 이하, 보통 pH 1 ~ 2가 된다. 유기산은 각각 이온이 액상에서 해리되어 납 등의 금속 이온과 결합하여 수용성 화합물 또는 착화합물이 되는 최적 pH 범위가 다르므로 병용하여 사용하는 것이 바람직하지만, 여러 가지를 사용하면 공정에 복잡함을 야기할 수 있으므로 상황에 적합하게 선택한다.
- [0039] CBD로부터 염화칼륨을 추출하기 위해 이에 물을 투입하고 교반하면 통상 pH 12 이상의 강알칼리인데, 상기한 바와 같이, 여기에 황산, 염산, 질산 등의 무기산 가운데 1종 이상을 투입하고, 아세트산, 말레인산, 구연산, 아크릴산 등의 용해성 또는 착화합물 상태의 납화합물을 생성할 수 있는 유기산 가운데 1종 이상을 투입하여 pH를 2 이하, 즉 pH 1 ~ 2 로 하여 1 시간 이상, 상온 이상의 온도에서 교반한다. 이 때 온도가 낮으면 추출 시간을 길게 하고, 온도가 50 °C 이상이면 1 ~ 2 시간이면 충분하게 추출할 수 있다.
- [0040] (a) 및 (b) 단계의 과정을 합하여 더 세부적으로 자세히 설명한다. (a) 단계에서 무기산을 사용하여 pH 2까지 내리고, 여기에 (b) 단계에서 유기산을 투입하여 pH 2 이하로 내리면, 납을 포함한 중금속 또는 중금속 화합물이 생성되거나 액상으로 용출된다. Cd, Cr 및 Cu 등의 중금속도 존재하지만 이하에서는 제일 양이 많은 납(Pb)을 중심으로 설명한다. (a) 단계에서 1 시간 이상 충분히 반응을 시켜주면 PbCl_2 , PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 등이 용해도에 따라 용해성 이온 또는 미립자로 존재한다. 이후 단계에서 pH를 서서히 증가시키면 PbCl_2 , PbSO_4 등의 용해도적 이 작은 물질은 용출된 물질이 먼저 유기산과 치환반응하여 용해성 납 화합물 또는 착화합물로 되며, 다시 용해도적에 해당하는 양은 용출되어 유기산과 치환반응하는 과정이 반복된다. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 용해성 화합물은 용해성 유기산 납화합물로 빠르게 치환될 것이다.
- [0041] 무기산 및 유기산을 차례로 다 투입하면 다음의 (c) 단계에서 반응 혼합물에 알칼리성 화합물을 첨가하여 반응 혼합물의 pH를 4까지 천천히 단계적으로 올린다. 이때 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C로 유지한다. 무기산과

유기산의 투입을 마친 직후에는 pH가 1 초반대이나, 서서히 CBD 성분이 용해되면서 1 후반대로 상승할 수 있다. 반면 pH가 2를 넘어서면 무기산 가운데 1종 이상을 사용하여 pH가 2 이하로 유지되도록 하는 것이 바람직하다.

[0042] pH 2 이하에서 1~2 시간의 반응이 끝나면 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 탄산칼슘(CaCO_3) 및 생석회(CaO)에서 선택된 1종 이상을 사용하여 pH를 서서히 올린다. pH 1 ~ 2에서 pH 3까지, 예를 들면 pH 2에서 pH 3으로 1 ~ 2 시간에 걸쳐서 천천히 올리고, 다시 pH 3에서 pH 4까지 1 ~ 2 시간에 걸쳐서 천천히 올려서 납 성분을 수용성 유기산납 화합물로 전환한다. 이때 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C로 유지한다.

[0043] pH를 2 이하에서 4까지 pH를 천천히 높이는 경우, 유기산의 산 해리상수(pK_a)를 나타내는 아래 표 3으로부터 예상할 수 있듯이, 유기산의 해리 특성에 따라 각각 다른 주된 치환 영역이 있다. 예를 들면, 해리상수 pK_a 가 낮은 말레인산의 경우가 제일 낮은 pH에서 치환 반응이 일어날 것이며, 이 보다 해리상수가 큰 아세트산의 경우는 더 높은 pH에서 치환 반응이 일어날 것이다. 따라서 유기산을 1종만을 사용하는 것보다는 2종 이상을 병용하는 경우가 더 추출 효과가 좋은 것으로 나타났다.

표 3

[0044]

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
아세트산	4.76		
말레인산	1.9	6.07	
구연산	3.08	4.74	5.40
아크릴산	4.25		

[0045] 한편 무기산의 경우도 1종만을 단독으로 사용하여도 추출에는 문제가 없으나 각각의 장점과 단점이 있다. 황산을 사용하는 경우 CBD 중의 칼슘 성분은 석고로 전환되므로, 염소와 납을 포함한 중금속이 추출되고 남은 슬러지를 시멘트 원료로 재활용하기 좋지만, 같이 생성되는 PbSO_4 의 용해성이 낮아 유기산으로 치환하는데 시간이 오래 소요될 수 있기 때문에 추출 효율이 낮을 수 있다. 염산을 사용하는 경우, 염소 음이온(Cl^-)의 양이 늘어나 염화칼륨의 수득률을 높일 수 있고 PbCl_2 의 용해도도 PbSO_4 보다는 큰 장점은 있으나, 슬러지 중에 포함되는 염소 성분의 양을 증가시키므로 시멘트 원료로 사용될 경우 불리할 수 있다. 반면, 질산을 사용하는 경우, 용해도가 좋아 유기산에 의한 치환 반응을 빠르게 하지만 용해성 칼슘이 액상으로 용출되어 슬러지 중의 석고량이 감소하고 후속 염화칼륨 수득 과정이나 여과액을 재사용할 때 악영향을 줄 수 있다.

[0046] 무기산 및 유기산의 투입이 완료되면, pH를 2 이하로 유지하면서 1 ~ 2 시간의 납 추출반응을 진행한 후, pH 2에서 pH 3까지 1 ~ 2 시간에 걸쳐서 천천히 pH를 올린다. 다시 pH 3에서 pH 4까지 1 ~ 2 시간에 걸쳐서 천천히 pH를 올린다. 이때 온도는 반응을 촉진하고 염화칼륨의 추출 효율을 올리기 위해서 50 ~ 70 °C를 유지하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 치환반응이 완료되면 염소 성분 및 납을 포함하는 중금속이 제거된 고형물 슬러지; 및 염소 성분과 납을 포함하는 중금속을 포함하는 여과액으로 분리한다. 즉, 다음 단계는 (d) 제1 고액 분리 단계이다. 이 단계는 반응 혼합물을 pH 4 ~ 4.5, 바람직하게는 4 ~ 4.3의 범위에서 0.5 시간 이상, 예를 들면 0.5 시간 내지 4시간, 구체적으로 0.5 시간 내지 1.5 시간 또는 0.5 시간 내지 1시간 더 교반한 후, 반응 혼합물을 여과하여 고액 분리하는 단계이다. (d) 단계에서 반응 혼합물의 온도는 50 ~ 70 °C인 것이 바람직하다. 고액 분리의 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 여과일 수 있다. 여과는 pH 4 ~ 4.5, 바람직하게는 4 ~ 4.3에서 해야 납 추출 효과가 최대화되므로 전단계에서 만일 pH가 이 범위에 들어오지 않는 경우 무기산 가운데 1종 또는 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 탄산칼슘(CaCO_3) 및 생석회(CaO)에서 선택된 적어도 1종을 사용하여 조정해 주는 것이 바람직하다. pH 조정 후 0.5 시간 내지 1시간 가량 교반한 후 여과한다. 납을 포함한 중금속 이외의 다른 추출 대상인 염화칼륨의 수득량을 크게 하기 위하여 온도는 50 ~ 70 °C를 계속 유지하는 것이 바람직하다. 여과 필터를 통과한 여과액은 납을 포함한 중금속 제거 단계를 거치게 되며, 여과 필터 위에 포집된 고형물 슬러지는 건조를 통해 수분을 제거하면 시멘트 원료로 재활용될 수 있다.

[0048] 다음, (e) 제2 고액 분리 단계를 진행한다. 이 단계에서 제1 고액 분리에서 얻어진 여과액에 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 CaO 중에서 선택된 적어도 1종의 알칼리성 화합물을 첨가하여 여과액의 pH를 7 ~ 10.5로 올려 2 시간 이상 교반한다. 여과액의 pH가 7 ~ 9 미만인 경우 12 시간 이상 교반하고, 여과액의 pH가 9 ~ 10.5인 경우 2 ~ 4 시간 교

반하는 것이 바람직하다. 또한 온도가 상온이라면 pH 7 에서 하루 이상 교반할 필요가 있다. 교반 시간, 교반 온도 및 pH는 상기의 관계 속에서 필요에 따라 적절하게 설정할 수 있으며, 이때 여과액의 pH가 낮을수록 교반 시간을 길게 하는 것이 바람직하다.

[0049] 이어서 여과액에 중금속 침전제로서 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 더 첨가하고 1 시간 이상 더 교반하고, 상기 여과액의 pH를 방류에 적합하도록 6.5 ~ 7.5, 바람직하게는 7로 내린다. 황화나트륨은 여과액 중의 납 함량에 대해 1.5 ~ 2.5 당량의 함량으로 투입되는 것이 바람직하다. 여과액의 pH를 6.5 ~ 7.5로 조정하는 것은 황산, 염산 및 질산중에서 선택된 적어도 1종의 무기산을 사용하여 이루어질 수 있다. 이에 의하여 납을 포함한 중금속은 $\text{M}(\text{OH})_n$ (M은 중금속) 및 M_nS_m 의 형태로 침전될 수 있다. 다음으로, 이 여과액에 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 고액 분리한다. 음이온성 고분자 응집제를 첨가하고 100 ~ 300 rpm, 예를 들면 약 200 rpm의 속력으로 여과액을 저속 교반하면, 납을 포함하는 중금속이 농축된 고형물 슬러지가 응집 침전된다. 이때 여과액의 온도는 반응을 촉진하고 염화칼륨의 추출 효율을 올리기 위해서 50 ~ 70 °C를 유지하는 것이 바람직하다.

[0050] 이에 의하여 납을 포함하는 중금속이 포집되어 농축된 고형물 슬러지 및 염화칼륨이 농축된 여과액이 얻어진다. pH 7 이상의 높은 pH에서 대부분의 중금속은 수산화물로 침전되며, 이온 상태의 납은 황 이온과 반응하여 황화 납 형태의 입자로 제거될 수 있다. 보통 수처리시 가장 처리하기 어려운 중금속 가운데 하나인 6가 크롬도 본 발명에 따른 방법의 각 단계를 거치면서 3가 크롬으로 환원되어 쉽게 제거되는 것이 확인되었다. 고액 분리 후 고형물 슬러지에는 약 10 중량% 정도의 납이 함유되어 있으며, 여과액에는 염화칼륨이 잔류하게 된다.

[0051] 마지막으로 (f) 단계가 진행된다. 이 단계에서 상기 납 등의 중금속이 제거된 염화칼륨을 함유하는 통상 50 ~ 70 °C 온도의 잔류 여과액을 농축하고 상온으로 냉각하면 염화 칼륨을 정석 석출시켜 회수할 수 있다. 그 잔액은 다시 처음의 (a) 단계로 투입하여 리사이클할 수 있다. 예를 들면, 농축은 진공 증발을 통하여 이루어질 수 있고, 이를 저온, 예를 들어 상온 또는 20 °C 부근으로 냉각하면 염화칼륨이 효율적으로 정석 석출될 수 있다.

[0052] 대안적으로, 상기 잔류 여과액을 농축하지 않고 상온 또는 20 °C 부근으로 냉각하여 염화칼륨 결정이 정석 석출되도록 하고 잔액을 처음의 (a) 단계로 재투입하여 리사이클할 수도 있다. 이 경우 1 회 또는 2 회까지는 염화칼륨의 용해도에 못 미쳐 결정이 석출되지 않을 수 있으나, 3 회 정도를 지나면 안정적으로 염화칼륨 결정을 얻을 수 있다. (a) 단계에서 사용되는 물의 양이 염화칼륨의 양에 비해 4 ~ 6 배로 많으므로 재사용 회수가 2 ~ 3 회를 넘어야 상온 또는 20 °C에서의 염화칼륨 포화도를 넘을 수 있기 때문에, 비로소 염화칼륨 결정이 석출될 수 있다(아래 표 4의 온도에 따른 KCl의 용해도값(용해된 염화칼륨 중량(g)/물 100 g) 데이터 참조). 표 4를 참조하면, 예를 들면 60 °C의 반응 온도에서 포화된 여과액을 20 °C 부근으로 냉각시키면 이론적으로 11.6 g의 염화칼륨을 결정으로 수득할 수 있다.

표 4

10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50°C	60°C	80°C	100 °C
31.2	34.2	37.2	40.1	42.6	45.8	51.3	56.3

[0054] 이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 구체화하기 위한 것일 뿐 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 본 발명의 권리범위는 특허청구 범위 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0055] 실시예 1 ~ 2, 비교예 1 ~ 4

[0056] 2 리터 용량의 파이렉스 비이커에 물 600 g을 넣고 나서 표 1 중의 Kiln #1 의 CBD 100g을 투입하고 교반하여 슬러리 액을 얻었다. 이에 아래 표 5에 나타난 각각의 산을 넣고 pH를 조절하여 납의 추출을 시행하였다. 물을 중량기준으로 6배 투입하기 때문에 염소와 칼륨은 충분히 추출되어 액상으로 추출되었으며, 납 이외의 중금속도 pH가 낮으면 액상으로 충분히 추출되었다. 따라서 이하에서는 중금속으로서 1.5중량%에 해당하는 높은 농도로 존재하면서도 다른 금속에 비해 추출이 어려운 납 성분에 초점을 두고 설명한다.

[0057] 사용된 약품의 농도는 황산 54%, 염산 37%, 질산 70%, 초산 99.5% 이었다.

표 5

[0058]

	투입 무기산	투입 유기산	pH 2 이하에서의 반응시간	pH 2에서 pH 3으로의 반응시간	pH 3에서 pH 4로의 반응시간
비교예 1	황산 99.2g	없음	1 시간	1 시간	1 시간
비교예 2	질산 89.4g	없음	1 시간	1 시간	1 시간
실시예 1	황산 93.9g	아세트산 6.3g	1 시간	1 시간	1 시간
실시예 2	질산 84.2g	아세트산 6.3g	1 시간	1 시간	1 시간
실시예 3	황산 66.4g + 질산 18.5g + 염산 9.6g	아세트산 6.3g	1 시간	1 시간	1 시간
실시예 4	황산 66.4g + 질산 18.5g + 염산 9.6g	아세트산 3.15g + 말레인산 3g	1 시간	1 시간	1 시간

[0059]

상기 슬러리 액을 천천히 가열하여 20 ~ 30 ℃ 정도가 되면 표 5에 나타난 각각의 실시예 및 비교예에 따른 무기산 및 유기산을 투입하였다. 산의 희석열 및 반응열로 인하여 반응 혼합물액의 온도는 서서히 상승하므로 온도를 60 ℃로 유지하면서 pH 2 이하의 조건에서 납과 기타 중금속을 액상으로 추출했다. 이하 반응 혼합물액의 온도는 여과를 완료할 때까지 60 ℃로 유지하였다. pH 2 이하에서, 구체적으로 pH 1 내지 2로 조절하면서 1 시간 교반하였다. CBD가 천천히 용해하면서 pH가 조금씩 상승하는데, pH가 2를 넘으면 상기 표 5의 양과는 별도로, 무기산 가운데 1 종을 사용하여 2 이하로 조정해 주었다. pH 2 이하의 상태에서 1 시간 동안 교반한 후, 소석회, 탄산칼슘, 생석회 가운데 1 종 이상의 알칼리성 화합물을 사용하여 pH 2에서 pH 3까지 1 시간에 걸쳐 천천히 pH를 올렸다. 이후, 다시 pH 3에서 pH 4까지 1 시간에 걸쳐 천천히 pH를 올렸다. 이후, pH가 4 ~ 4.3으로 유지되도록 확인하면서 30 분 정도 추가 교반을 한 뒤 여과하였다. 각각의 여과액에 대하여 Thermo Scientific사의 ICP-OES(모델 iCAP-7000) 장치를 이용하여 분석한 여과액 중의 납 농도를 아래 표 6에 나타내었다. 이로부터 제거효율(%) = (액농도*6)/14,409X100의 공식을 이용하여 반응액으로 추출되어 나온 납 제거효율을 계산하였다.

표 6

[0060]

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
Pb 함량 (ppm)	726	1,642	1,923	2,030	2,258	2,377
제거효율 (%)	30.2	68.4	80.1	84.5	94.0	99.0

[0061]

표 6을 참조하면, 황산을 단독으로 사용한 비교예 1에서는 pH 조건과 시간을 같게 하여도 용해성 납이 생성되지 않아 납 추출율이 30% 정도에 불과하였다. 질산을 단독으로 사용한 비교예 2에서는 68% 정도의 추출률을 얻었는데 납 화합물이 질산납으로 충분히 전환되지 않았거나, 전환되어도 pH를 올리는 과정에서 상당수가 Pb(OH)₂와 같은 불용성 납으로 전환된 것으로 추정된다. 황산+아세트산의 조합을 사용한 실시예 1, 질산+아세트산의 조합을 사용한 실시예 2 모두 80%를 상회하는 납 추출률을 보이지만, 실시예 2의 경우가 실시예 1 보다 추출률이 더 큰 것은 질산납의 용해성이 황산납의 용해성보다 커서 유기산과의 치환 반응이 더 빠르게 진행된 결과로 생각된다. "황산+염산+질산"의 무기산 조합에 유기산을 아세트산 단독으로 사용한 실시예 3과 "황산+염산+질산"의 무기산 조합에 "아세트산+말레인산"의 유기산 조합을 사용한 실시예 4는 모두 90%를 상회하는 아주 높은 납추출률을 얻었다.

[0062]

실시예 1 ~ 실시예 4에서 여과된 슬러지는 6배 중량의 물을 적용하였으므로 60 ℃에서의 염화칼륨 용해도가 45.8 g임을 고려하면 염화칼륨의 거의 대부분이 용해되어 액상으로 추출되었고, 납도 80% 이상이 제거된 상태이므로 시멘트 원료로 재사용하는데 유리한 것을 확인할 수 있다.

[0063]

실시예 5, 비교예 3 ~ 5

[0064] 앞의 실시예들 중에서 납 제거효율이 좋은 실시예 4에서와 동일한 무기산 및 유기산 조합을 사용하여 반응 구간 별 pH 및 시간을 아래 표 7과 같이 하여 그에 따른 영향을 확인하였다.

표 7

	pH 2 이하에서의 반응시간	pH 2에서 3으로의 반응시간	pH 3에서 4로의 반응시간	pH 4 ~ 4.3 교반시간
비교예 3	3 시간	-	-	30 분
비교예 4	1 시간	2 시간	-	30 분
비교예 5	1 시간	-	2 시간	30 분
실시예 5	1 시간	1 시간	1 시간	30 분

[0066] 예를 들어 비교예 3의 경우는 pH 2 이하에서 3 시간을 교반하여 반응시킨 후 pH 4 ~ 4.3으로 가급적 빠르게 pH를 올렸다. 마찬가지로 비교예 4는 pH 2 이하에서 1 시간을 반응시킨 후, pH 2에서 pH 3으로 2 시간에 걸쳐 서서히 pH를 올리며 반응시킨 후 pH 4 ~ 4.3으로 가급적 빠르게 pH를 올렸다. 비교예 5 및 실시예 5에서도 동일한 방식으로 pH 별 반응 시간을 유지하였다.

[0067] 각 경우 여과에 앞서 pH를 4 ~ 4.3으로 조정한 후 30분간 교반하여 여과하였다. 온도는 모두 60 ℃로 유지하였다. 각각의 여과액에 대하여 Thermo Scientific사의 ICP-OES(모델 iCAP-7000) 장치를 이용하여 분석한 여과액 중의 납 농도를 아래 표 8에 나타내었다. 이로부터 제거효율(%) = (액농도*6)/14,409X100의 공식을 이용하여 반응액으로 추출되어 나온 납 제거효율을 계산하였다.

표 8

	비교예 3	비교예 4	비교예 5	실시예 5	비고
Pb(ppm)	1,620	1,921	1,974	2,351	

[0069] 위의 결과를 보면 pH 2이하에서 납이나 납화합물이 액상으로 추출되어 나와서 여과를 위해 pH를 4 ~ 4.3으로 올리기 전에 각각의 pH 구간에서 일정 시간을 반응시켜야 높은 농도의 수용성 납화합물이 생성됨을 알 수 있다. 즉 실시예 5에서와 같이 각 pH 구간마다 일정 시간씩 반응을 시키지 않으면 설사 pH 2 이하에서 수용성 납으로 추출되어 나와도 여과를 위해 pH를 4 ~ 4.3으로 올리면 많은 수용성 납이 입자성 납으로 변하여 슬러지에 남게 된다는 것을 알 수 있다.

[0070] 실시예 6 ~ 10, 비교예 6 ~ 9

[0071] 실시예 4와 동일한 방법으로 얻은 여과액을 사용하여 여과액 중의 중금속 제거 실험을 하였다. 아래 표 9에 표시된 각각의 실시예 및 비교예 모두에서 실시예 4와 동일한 방법으로 얻은 여과액을 300 g씩 취하여 1 리터 용량의 파이렉스 유리 비이커에 투입한 다음 아래 표 9에 나타난 바와 같은 pH를 조정한 후 표시된 교반 시간 동안 교반하였고, 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 1 g씩 투입하여 다시 1 시간씩 교반하였다. 교반이 끝나면 pH를 7로 조절하고, 음이온성 고분자 응집제(한솔화학, HA-711)를 소량 투입하고 약 3분간 200 rpm 정도의 저속 교반을 하여 응집 침전시킨 뒤 여과하였다. 얻어진 여과액 중의 납을 분석하였다.

표 9

	pH	교반 시간	Pb(ppm)
비교예 6	7	2	10.5
비교예 7	7	4	5.1
실시예 6	7	12	0.9
실시예 7	9	2	2.5
실시예 8	9	4	1.3
실시예 9	10.5	2	1.8
실시예 10	10.5	4	0.8
비교예 8	11	2	2.8
비교예 9	11	4	1.6

[0073] 표 9를 참조하면, 실시예 7 ~ 10과 같이 pH 9 ~ 10.5의 조건에서 2 ~ 4 시간 교반하여 주면 납 농도가 0.8 ~ 2.5 ppm 수준의 염화칼륨액을 얻었다. 반면 pH 11에서 교반을 하여준 비교예 8 ~ 9의 경우는 pH 9 또는 pH 10.5의 경우와 비교하여 pH를 올리고 내리는 과정에서 소요된 산과 알칼리의 양은 증가한데 반해 납 농도는 오히려 증가하였다. 또한, pH 6의 경우는 2 ~ 4 시간과 같은 짧은 교반 시간으로는 여과액내 납의 농도를 낮추는데 한계가 있었으며 pH 9나 pH 10.5 수준의 납 제거 효과를 얻으려면 12 시간 이상의 교반 시간이 필요하였다.

[0074] 실시예 9에서 얻은 납을 포함한 중금속을 제거한 여과액 200 g을 Rotary Evaporator(한신과학 제조, 모델 HS-2005S)을 사용하여 농축한 뒤, 그 액을 상온으로 냉각하여 정석 석출시켜 여과(내경 70 mm 누체, ADVANTEC사 5Å 종이 필터, 진공 여과)하고, 20 cc의 뜨거운 증류수로 1 회 세척한 후 건조하여 얻은 염화칼륨 결정의 함량과 중금속 농도를 측정하여 아래 표 10에 나타내었다. 염화칼륨의 함량은 AgNO₃ 적정법으로 측정하였으며, 중금속은 ICP-OES(모델 iCAP 7000)을 사용하여 분석하였다. 이렇게 하여 회수된 염화칼륨(KCl)의 품질을 아래 표 10에 나타냈다. 염화칼륨의 함량이 매우 높고 납 등의 중금속 함량이 아주 적은 것을 확인할 수 있다.

표 10

KCl (%)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)
98.8	2.5	1.1	0.3	0.9

[0076] 표 11은 실시예 9에서 얻은 납 등의 중금속을 함유하는 슬러지를 건조시켜 왕수에 용해한 후 납 및 기타 중금속을 ICP-OES(모델 iCAP 7000)으로 분석한 결과이다.

[0077] 슬러지 내 납의 함량은 10중량% 정도되어 납 제련용 원료로 재활용할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

표 11

Pb (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)
94,000	183	140	2,560

[0079] 이상에서는 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.