



등록특허 10-2172325



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월02일
(11) 등록번호 10-2172325
(24) 등록일자 2020년10월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F23J 1/00 (2006.01) *B09B 3/00* (2006.01)
B09B 5/00 (2006.01) *C05B 11/10* (2006.01)
C05F 1/00 (2006.01) *C05F 3/00* (2006.01)
C05F 7/00 (2015.01) *C22B 7/02* (2006.01)

- (52) CPC특허분류
F23J 1/00 (2013.01)
B09B 3/0083 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018136
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월19일
 심사청구일자 2019년10월02일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월06일
- (65) 공개번호 10-2016-0101003
- (43) 공개일자 2016년08월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/078736
- (87) 국제공개번호 WO 2015/091946
 국제공개일자 2015년06월25일

- (30) 우선권주장
 13199070.7 2013년12월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)

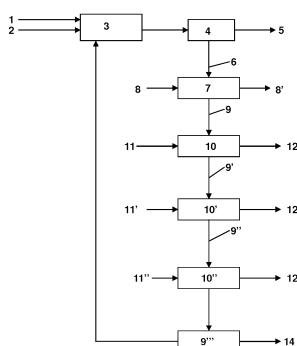
- (56) 선행기술조사문헌
 JP11033594 A*
 JP11092122 A*
 JP 특표2010-522068 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 원종혁

(54) 발명의 명칭 폐기물 소각으로부터 회분을 회수하는 방법**(57) 요약**

본 발명은 a) 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액에 의하여 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계; b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 및 상기 제2 고체상을 분리하는 단계를 포함하는, 및 폐기물 소각으로부터 회분을 처리하는 방법에 관한 것이다. 단계 a)는 40°C 이상의 온도에서 1 시간 미만의 지속 기간 동안 실행된다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B09B 5/00 (2013.01)
C05B 11/10 (2013.01)
C05F 1/005 (2013.01)
C05F 3/00 (2013.01)
C05F 7/00 (2013.01)
C22B 7/02 (2013.01)
F23J 2900/01007 (2013.01)
Y02P 10/20 (2020.08)
Y02P 20/145 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

폐기물 소각으로부터 회분을 처리하는 방법으로서,

상기 방법은

a) 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액에 의하여 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계, 및

b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상과 상기 제1 고체상을 분리하는 단계

를 포함하고,

단계 a)에서 회분은 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액에 의하여 5분 내지 45분의 지속 기간 동안, 40 °C 보다 높은 온도에서 분해되고, 단계 a) 이전에 회분은 7% 내지 67.5%의, PO₄ 형태의 포스페이트의 중량 백분율로 표시되는 인 함량을 가지고,

용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 상기 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 85 중량%의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가지는, 회분 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상을 정제하여, 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상을 형성하는 단계 c)를 추가로 포함하고, 상기 정제는 액체-액체 추출에 의하여 또는 이온 교환의 적용에 의하여 실행되는, 회분 처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액 및 상기 회분 간의 중량비가 2 이상인, 회분 처리 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 인산 수용액인, 회분 처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 회분은 단계 a)에서 30 분 내지 45 분의 지속 기간 동안 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액에 의하여 분해되는, 회분 처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 회분은 단계 a)에서 50°C 내지 80°C의 온도에서 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액에 의하여 분해되는, 회분 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 98.5 중량% 이상의 인산을 함유하는 용액인, 회분 처리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 인 함량은 단계 a) 이전에 7% 내지 47%의, PO₄ 형태의 포스페이트의 중량 백분율로 표시되는, 회분 처리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 회분 내 존재하는 인의 85% 이상이 단계 a)에서 분해되고, 단계 b)에서 수득되는, 포스페이트 이온 형태로 상기 제1 액상 내에 회수되는, 회분 처리 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

단계 a)는 2 내지 12 구획을 포함하는 병류 반응기 내에서 실행되는, 회분 처리 방법.

청구항 12

제2항에 있어서,

단계 c)는 이온 교환의 적용에 의하여, 또는 하나 이상의 이온 교환 수지를 사용하여 실행되는, 회분 처리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

2개 이상의 이온 교환 수지가 사용되는 경우, 상기 2개 이상의 이온 교환 수지는 산 용액을 통하여 서로 독립적으로 재생되는, 회분 처리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

산 용액의 상기 산은 염산 또는 황산 또는 이들의 혼합물이고, 클로라이드 염 또는 황산염 또는 이들의 혼합물을 함유하는 하나 이상의 수용액이 상기 이온 교환 수지의 재생 동안 회수되는, 회분 처리 방법.

청구항 15

제2항에 있어서,

단계 c)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상은 인산 용액인, 회분 처리 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 또는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상의 일부가 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액으로서 단계 a)에서 사용을 위하여 재순환되는, 회분 처리 방법.

청구항 17

폐기물 소각으로부터 회분을 처리하는 방법으로서,

상기 방법은

- a) 제1 인산 용액에 의하여, 적어도 1%의 회분 내 PO_4 중량 백분율로 표시되는 인 함량을 가지는, 하수 오니, 뼈 또는 분뇨의 소각으로부터 유래되는 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계로서, 상기 제1 인산 용액 및 상기 회분 간의 중량비는 2 이상이고; 상기 제1 인산 용액은 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 7 내지 55 중량%의 포스페이트 이온의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가지고; 상기 분해는 50°C 내지 65°C의 온도에서 5분 내지 45 분의 지속 기간 동안 실행되는, 제1 액상 형성 단계,
 - b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 및 상기 제1 고체상을 분리하는 단계,
 - b') 임의로, 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상을 활성탄을 이용하여 처리하는 단계,
 - c) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상을 이온 교환의 적용에 의하여 또는 액체-액체 추출에 의하여 정제하여, 제2 인산 용액을 수득하는 단계,
 - c') 임의로, 상기 인산 용액을 활성탄을 사용하여 처리하는 단계
- 로 구성되는, 회분 처리 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 상기 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 55 중량%의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가지는, 회분 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폐기물 소각으로부터 회분의 회수에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 폐기물 처리 시설로부터의 슬러지, 뼈, 분뇨 또는 생활 폐기물의 소각으로부터 회분을 회수하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

점점 더 심각해지는 환경 및 생태계 제약을 고려할 때, 폐기물 또는 잔사의 회수는 그들의 기원과 무관하게 더욱 더 적절해졌다. 폐기물은 일반적으로 소각되어 두 가지 유형의 잔사: 물에 노출될 때 배출될 수 있는, 고농도의 중금속과 같은 오염 물질을 함유하는, 클링커 또는 슬래그라 불리우는 고체 난연성 물질; 및 제진으로부터의 회분 및 기체 처리로부터의 연기 해독 잔사로 구성되는, 연기 처리로부터의 잔사를 형성한다. 이러한 유형의 폐기물들의 회수는 그들의 조성에 따라 복잡할 수 있다. 이들 중 일부는 건축물 내 또는 역청 혼합물 제조에 사용된다.

[0003]

예를 들어, 미국 특히 제 5,521,132호는 세라믹 물질 생산을 통한 회분 회수를 기재한다. 상기 회분은 봉사 및 칼슘 화합물과 접촉된 다음, 매우 고온(대략 1000°C)으로 가열되어 세라믹을 형성한다.

[0004]

EP 0 743 079는 또한, 회분 내 중금속을 안정화하는데 사용되는 폐기물 소각으로부터 회분의 처리를 기재한다. 상기 회분은 독성 금속 염화물을 인산염으로 전환시키기 위하여 매우 고온(500 내지 1200°C)에서 인산 처리된다.

[0005]

또한, WO 97/31874는 600°C 이상의 온도에서 완전히 탄화되는 폐기물을 형성하기 위하여, 포스페이트 혼합물과의 반응을 통하여 회분을 불활성으로 만드는 방법을 언급한다. 결과 형성되는 잔사는 물 및 시멘트와 같은 유암식 바인더와 혼합된다.

[0006]

이러한 상이한 공정들은 주로, 회분, 세라믹 또는 시멘트 내 존재하는 중금속을 캡슐화 또는 제한하여, 이들이 환경으로 확산되는 것을 방지하는 것을 목적으로 한다. 이러한 공정들은 따라서, 특정 쓰레기 매립지 내에 폐기되기 전에 시멘트 또는 세라믹 내 단순히 포획되는, 그들의 구성 요소들의 유용성이 부가됨이 없는, 폐기물 질량의 상당한 증가를 초래하였다.

[0007] 또한, JP H11-33594는 40°C의 온도에서 인산 용액을 통한 하수 오니의 처리 공정을 보인다. 이 공정은 하수 오니 정제에 최적이지 않다.

[0008] 본 발명은 이러한 결점들을 극복하고, 폐기물 소각으로부터 얻어지는 회분의 구성 성분들 중 적어도 일부를 회수하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

발명의 개요

[0010] 본 발명은 습식 폐기물 소각으로부터 회분을 회수하는 방법에 관한 것이다. 상기 회분은 주로 폐기물 처리 시설로부터의 슬러지, 뼈, 분뇨 또는 생활 폐기물로부터 얻어진다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은

[0012] a) 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액에 의하여 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계,

[0013] b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 및 상기 제1 고체상을 분리하는 단계

[0014] 를 포함하는, 폐기물 소각으로부터 얻어지는 회분을 처리하는 방법을 제공한다.

[0015] 다음, 상기 제1 액상이 상기 제1 고체상으로부터 분리되며, 이는 후자의 회수를 더 용이하게 한다. 상기 제1 액상은 상기 침출액으로부터의 포스페이트 이온, 및 상기 회분으로부터 유래되는 금속 이온 형태의 금속 또는 기타 원소들을 포함한다. 회분 내 처음에 존재하는 이러한 금속들의 가용화는 그들의 차후의 처리 및 재순환을 보조할 것이다. 이러한 방식으로, 상기 방법은 그의 적어도 일부를 특히 추출함으로써, 회분 내 존재하는 몇몇 금속의 회수를 허용한다. 나아가, 최종 잔사, 즉 상기 제1 고체상이 건설 영역에 사용될 수 있다. 본 발명은 종래 공정에 비하여 더욱 친환경적인 회분의 처리 방법을 제공한다. 효과적으로, 상기 방법은 고온 처리 단계 또는 하소 단계를 포함하지 않으므로 에너지를 덜 소모한다. 나아가, 상기 방법은 회분의 구성 성분의 추출을 허용하고 이는 특정 재순환 영역 내에 또는 다양한 용도(농업, 식품, 건설, 토양 안정화 등)의 시판 용액으로서 직접 사용될 수 있으므로, 현저히 더 적은 양의 폐기물을 발생시킨다.

[0016] 단계 a)는 20°C 내지 95°C, 이상적으로는 20°C 내지 80°C, 바람직하게는 50°C 내지 80°C, 특히 50°C 내지 65°C의 온도에서 실행될 수 있다.

[0017] 이상적으로는, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 상기 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 85 중량%, 이상적으로는 7 내지 55 중량%, 바람직하게는 7 내지 50 중량%, 특히 7 내지 40 중량%, 우선적으로 13 내지 28 중량%의 포스페이트 이온의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가진다. 포스페이트 이온 중량 백분율 결정을 위하여 고려되는 포스페이트 이온은 H_3PO_4 , H_2PO_4 , HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 형태이다.

[0018] 바람직하게는, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 인산 용액이고, 더 바람직하게는 인산 수용액이다. 포스페이트 이온을 함유하는 침출액, 바람직하게는 인산 수용액의 사용은 회분 내 존재하는 상이한 원소들(특히 인, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 또는 철)의 추출의 효율성을 증진시킴으로써, 공정에서 실행될 단계들의 수를 감소시킨다. 바람직하게는, 상기 침출액은 인산 외에 어떠한 산도 함유하지 않는다. 사실상, 다른 산의 존재는 물 내 기타 가용성 또는 불용성 염의 생산을 초래할 것이다. 이러한 염들의 제거, 및 인산염으로부터 그들의 분리는 부가적인 액체-액체, 화학적 침전 또는 기계적 분리 추출 단계를 필요로 할 것이다. 따라서, 단계 a)에서 침출액으로서 인산 용액의 실행은 공정의 단계 수를 최적화함으로써 이를 더욱 경제적으로 실행가능하게 한다.

[0019] 상기 단계 b)에서 실행되는 분리는 여과에 의하여 실행될 수 있다. 여과 후 회수되는 여액은 상기 제1 고체상 내에 고체로 남는 불순물들이 없는, 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상에 해당한다. 다음, 상기 침출액 내용해되지 않는 불순물들이 상기 제1 액상 내에서 회수되고, 건축 재료 제조 또는 토양 안전화에서 원료로서, 또는 모래 및 석고를 주로 포함하는 화합물을 필요로 하는 임의의 기타 용도로 사용될 수 있다. 상기 잔사는 안정한 잔사라는 이점을 가진다, 즉 이는 침출 조건에서 안정하며, 따라서 환경, 예를 들어 토양 개량에 부정적

인 영향을 미치지 않으면서 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 종래 공정에 비하여 더욱 친환경적인 회분의 처리 방법을 제공한다. 효과적으로, 상기 방법은 고온 처리 단계 또는 하소 단계를 포함하지 않으므로 에너지를 덜 소모한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 특정 구현예에 따른 방법의 블록 다이어그램을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 폐기물 소각으로부터 얻어지는 회분을 처리하는 방법에 관한 것이다. 상기한 바와 같이, 상기 회분은 다양한 종류의 폐기물의 소각으로부터 얻어지는 것일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명은 하수 오니, 뼈, 분뇨 또는 생활 폐기물로부터 유래되는 회분; 바람직하게는 하수 오니, 뼈 또는 분뇨의 소각으로부터 얻어진느 회분에 특히 적합하다. 상기 회분은 희토류, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소를 포함하는, 원소 주기율표의 1 내지 16 열로부터의 금속과 같은 금속 산화물 또는 염, 및 원소 Si, P, S, As의 염 또는 산화물을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 상기 언급한 1 내지 16 열의 금속들은 Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb 또는 Bi일 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 이러한 상이한 금속 또는 원소들의 일부 또는 전부의 수용성 인산염 형태로 추출을 허용한다. 다음, 이들 염들은 서로 독립적으로 분리되고 회수될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 의하여, 단계 a)에서 회수되는 제1 고체상 또한 회수되고 기타 용도를 위한 원료로서 사용될 수 있다. 다음, 이 공정에 의하여 처리되는 회분은 더 이상 저장되지 않고 사용되어, 환경을 보존하고 저장된 폐기물 또는 매립 쓰레기 양을 감소시킨다.

[0023] 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:

a) 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액에 의하여 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계,

b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 및 상기 제1 고체상을 분리하는 단계.

[0026] 분리 후, 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상은 회수 및/또는 분리될 수 있다. 포스페이트 이온 외에도, 상기 제1 액상은 희토류, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소를 포함하는, 원소 주기율표의 1 내지 16 열로부터의 금속과 같은 금속 산화물 또는 염으로부터 유래되는 금속 이온, 또는 원소 Si, P, S, As로부터 유래되는 이온을 함유할 수 있다. 상기 금속 이온은 다음 금속으로부터 유래되는 이온일 수 있다: Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb 또는 Bi. 특히, 상기 방법은 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 철, 나트륨, 칼륨, 아연, 희토류, 구리, 수은, 납, 인 또는 상기 언급한 상기 회분 내 함유되는 임의의 금속들의 전부 또는 일부의 추출 및 따라서 사용을 허용한다.

[0027] 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 상기 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 85 중량%, 이상적으로는 7 내지 55 중량%, 바람직하게는 7 내지 50 중량%, 특히 7 내지 40 중량%, 우선적으로 13 내지 28 중량%의 포스페이트 이온의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가질 수 있다. 놀랍게도, 상기 방법은 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액이 상기 침출액 총 중량을 기준으로 하여 7 내지 50 중량%, 특히 7 내지 40 중량%, 우선적으로 13 내지 28 중량%의 포스페이트 이온의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가질 때, 상기 회분의 하나 이상의 구성 성분, 예를 들어, 인, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 또는 철의 높은 추출 효율성 (80% 이상)을 제공한다.

[0028] 바람직하게는, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 바람직하게는 인산 수용액이다. 상기 사용되는 인산 용액은 상기 침출액의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 85 중량%, 이상적으로는 7 내지 55 중량%, 바람직하게는 7 내지 50 중량%, 특히 7 내지 40 중량%, 우선적으로 13 내지 28 중량%의 포스페이트 이온의 포스페이트 이온 중량 백분율을 가지는 침출액을 얻기 위하여, 바람직하게는 물 내에 희석될 수 있다. 상기 인산 용액은 단계 a)에서 처리되는 상기 회분과 접촉되기 전에, 그와 동시에 또는 그 후에 희석될 수 있다. 따라서, 인산 용액(예를 들어 85 중량%의 H₃PO₄)이 회분과 접촉된 다음, 충분한 양의 물이 첨가되어 상기 언급한 포스페

이트 이온의 중량 백분율을 가지는 침출액을 얻을 수 있다. 대안적으로, 인산 용액(예를 들어, 85 중량%의 H_3PO_4)은 충분한 양의 물이 첨가됨과 동시에 상기 회분에 접촉되어 상기 언급한 포스페이트 이온의 중량 백분율을 가지는 침출액을 얻을 수 있다. 대안적으로, 인산 용액(예를 들어, 85 중량%의 H_3PO_4)은 물로 희석되어 상기 언급한 포스페이트 이온의 중량 백분율을 가지는 침출액을 얻은 다음, 상기 침출액이 회분에 첨가되어 상기 방법의 단계 a)를 실행할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액은 적어도 50 중량%의 인산, 이상적으로는 적어도 75 중량%의 인산, 우선적으로 적어도 90 중량%의 인산, 특히 적어도 98.5 중량%의 인산, 보다 구체적으로 적어도 99 중량%의 인산을 함유한다.

[0030] 바람직하게는, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액 및 상기 회분 간의 중량비는 2 이상, 이상적으로는 4 보다 크고, 바람직하게는 5 보다 크고, 특히 5.5 보다 클 수 있다. 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액 및 상기 회분 간의 중량비는 2 내지 100, 이상적으로는 4 내지 50, 바람직하게는 5 내지 50, 특히 5 내지 25일 수 있다. 상기 고려되는 회분의 중량은 분해 전, 즉 상기 침출액과 접촉되기 전 회분의 중량이다. 이는 단계 a)에서, 회분 또는 분해 잔사가 혼탁되는 약간 점성인 반응 매질을 형성하는 이점을 가진다. 상기 침출액이 인산 용액일 때, 상기 침출액의 중량은 단계 a)에서 사용되는 인산 용액의 중량, 및 임의로 인산 용액이 회석된다면 첨가되는 물의 중량으로부터 결정된다. 따라서, 점성이고 대부분 사용불가한 페이스트의 형성 또는 질량 증가가 피하여진다. 단계 b)에서 실행되는 분리 또한 더 용이하게 된다.

[0031] 바람직하게는, 단계 b) 실행 전, 상기 포스페이트 이온 함유 제1 액상 및 상기 회분 간의 중량비는 2 이상, 이상적으로는 4 보다 크고, 바람직하게는 5 보다 크고, 특히 5.5 보다 크다. 상기 제1 액상 및 상기 회분 간의 중량비는 2 내지 100, 이상적으로는 4 내지 50, 바람직하게는 5 내지 25이다. 고려되는 회분의 중량비는 분해 전, 즉 침출액과 접촉되기 전 회분의 중량이다. 따라서, 상기 침출액 및 상기 회분은 일시적으로 페이스트 또는 슬러리를 형성할 수 있으나, 상기 언급한 제1 액상 및 회분 간의 중량비를 얻기 위하여 상기 방법의 단계 b)를 실행하기 전에 충분한 양의 물이 첨가된다. 단계 b)에서 실행되는 분리 또한 더 용이하게 되고, 회분 회수가 개선된다.

[0032] 상기 방법의 단계 a)는 20 내지 95°C, 이상적으로는 20 내지 80°C, 바람직하게는 50 내지 80°C, 특히 50 내지 65°C의 온도에서 실행될 수 있다. 50 내지 80°C에서 회분 분해의 실행은 반응 매질의 점도 조절을 허용함으로써, 회분 침출과 관련되는 공정 문제점들, 주로 반응 매질의 질량 증가를 방지한다.

[0033] 상기 방법의 단계 b)는 20 내지 95°C, 이상적으로는 20 내지 85°C에서 실행될 수 있다. 상기 방법의 단계 b)는 40°C 이상의 온도, 바람직하게는 50 내지 80°C, 특히 50 내지 65°C에서 실행될 수 있다. 상기 방법의 단계 b)의 50 내지 80°C에서 실행은 또한 상 분리 양을 향상시켜, 상기 방법의 전체적인 효율성을 개선시킨다.

[0034] 상기 회분은 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액에 의하여 5분 내지 8 시간, 이상적으로는 5분 내지 4 시간, 바람직하게는 5분 내지 2 시간 동안 분해된다. 바람직하게는, 상기 회분은 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 상기 침출액에 의하여 1 시간 미만, 특히 5 분 내지 45 분, 더 구체적으로 30 분 내지 45 분의 지속 기간 동안 분해된다. 분해 단계의 지속 기간이 5분 내지 2 시간, 이상적으로는 5분 내지 45분일 때에도 매우 인상적인 추출 결과, 예를 들어 인에 대하여 >90%가 관찰된다. 이는 상기 방법의 경제적 및 산업적 실행 가능성을 개선시킨다.

[0035] 이상적으로는, 상기 방법은 처리 시설로부터 슬러지, 뼈 또는 분뇨 소각으로부터 유래되는 회분 처리에 적용가능하다. 바람직하게는, 상기 방법에 의하여 처리되는 회분은 상기 회분 내 포스페이트 PO_4 의 중량 백분율로 표시되는, 적어도 1%, 이상적으로는 적어도 7%, 바람직하게는 7% 내지 67.5%, 특히 7% 내지 47%, 더 구체적으로 20% 내지 47%의 인 함량을 가진다. 적어도 7 중량%의 포스페이트, 바람직하게는 7% 내지 67.5%, 특히 7% 내지 47%, 더 구체적으로 20% 내지 47%의 회분 내 인 함량이 하수 오니, 뼈 또는 분뇨 소각으로부터 유래되는 회분 내 존재할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 회분이 인을 함유할 때, 단계 b)에서 얻어지는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 내 PO_4 로 표시되는 인의 절대 질량은 상기 방법의 단계 a)에서 회분을 분해하기 위하여 처음에 실행되는 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액 내 PO_4 의 g으로 표시되는 인의 절대 질량보다 크다. 따라서, 회분 내 함유되는 인이 추출되고 상기 침출액에 의하여 수용성으로 되며, 이는 상기 제1 액상의 포스페이트 강화를 허용한다. 바람직하게는, 상기 침출액이 인산 용액일 때, 단계 a)에서 얻어지는 제1 액상은 포스페이트가 풍부한 인산 용액으로 표시되는 인의 절대 질량은 상기 방법의 단계 a)에서 회분을 분해하기 위하여 처음에 실행되는 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액 내 PO_4 의 g으로 표시되는 인의 절대 질량보다 크다. 따라서, 회분 내 함유되는 인이 추출되고 상기 침출액에 의하여 수용성으로 되며, 이는 상기 제1 액상의 포스페이트 강화를 허용한다.

액이다.

- [0037] 상기 방법은 주로 수용성 인산염 형태로, 회분 내 함유되는 금속의 적어도 일부에 대한 높은 추출 효율성을 가진다. 예를 들어, 회분 내 존재하는 칼슘 또는 마그네슘의 적어도 80%, 이상적으로는 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%가 단계 a)에서 분해되고, 단계 b)에서 수득되는, 포스페이트 이온 함유 제1 액상 내에 회수된다. 유사한 값들이 알루미늄, 철 및 회분 내 존재하는 기타 금속들에서도 관찰되었다. 특히, 상기 방법은, 존재한다면, 회분 내 함유되는 인에 대한 높은 추출 효율성을 가진다. 회분 내 존재하는 인의 적어도 85%, 이상적으로는 적어도 90%, 바람직하게는 적어도 95%가 단계 a)에서 분해되고, 상기 제1 액상 내에 포스페이트 이온 형태로 회수된다.
- [0038] 상기 단계 b)에서 수득되는, 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상은 회수되고 인산 용액을 형성할 수 있다. 상기 제1 액상은 비료 생산을 위한 원료로서 사용될 수 있다. 이는 또한 인산알루미늄, 인산칼슘, 인산철 또는 인산 마그네슘과 같은 금속 인산염을 함유할 수 있다. 단계 b)에서 수득되는 인산 용액은 그대로 사용될 수 있다. 회분 조성에 따라, 상기 제1 액상은 또한 황산알루미늄, 황산칼슘, 황산철 또는 황산마그네슘과 같은 황산 염을 함유할 수 있다.
- [0039] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 단계 a)는 하나 이상의 구획, 이상적으로는 2 내지 12 구획, 바람직하게는 2 내지 5 구획, 특히 3 내지 5 구획들을 포함하는 제1 병류 반응기 내에서 실행될 수 있다. 상기 구획들은 직렬로 배열되고, 그들의 베이스로부터 그들 간에 소통한다. 상기 회분 및 상기 포스페이트 이온 함유 침출액은 예를 들어, 첫번째 구획 내로 도입될 수 있다. 다음, 이와 같이 하여 형성되는 슬러지가 다른 구획들 각각을 통과하여, 반응 시간 조정 또는 조절에 사용됨으로써 화합물들의 혼합물을 최적화할 수 있다. 단계 a)의 제1 병류 반응기의 마지막 구획은 상기 단계로부터 형성되는 제1 액상 및 제1 고체상을 분리시키는 장치에 연결된다. 바람직하게는, 상기 제1 액상 및 제1 고체상은 여과를 이용하여 분리된다. 따라서, 상기 단계 a)의 제1 병류 반응기의 마지막 구획이 도관을 통하여 필터에 연결되어, 단계 a) 후반에 수득되는 반응 매질의 상기 방법의 단계 b)가 실행될 필터로 이송을 허용한다. 임의로, 완충액 저장 탱크가 단계 a) 실행을 위하여 사용되는 제1 병류 반응기의 마지막 구획과 단계 b)를 실행하기 위하여 사용되는 필터 사이에 배치될 수 있다. 이 경우, 단계 a) 후반에 얻어지는 반응 매질이 상기 완충액 탱크로부터 단계 b)의 필터로 이송된다.
- [0040] 상기 방법은 또한 단계 b)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 정제하여, 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상을 형성하는 단계 c)를 추가로 포함할 수 있다. 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상의 정제는 상기 제1 액상 내 존재하고 앞서 언급된 하나 이상의 금속 이온들, 즉 주기율표의 1 내지 16 열의 금속으로부터 유래되는 금속 이온들, 바람직하게는 Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb 또는 Bi, 또는 Si, S, As로부터 유래되는 이온들; 특히 Ca, Mg, Fe, Al의 함량을 현저히 감소시킨다. 상기 정제는 또한 상기 제1 액상 내 존재하는 상이한 금속 이온들을 분리시켜, 이들을 서로 독립적으로 회수되도록 한다. 특정 구현예에 따르면, 상기 제2 액상은 따라서, 정제된 인산 용액, 즉 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철 또는 기타 금속 이온들의 함량이 제1 액상 내 이들 이온 함량과 비교하여 감소될 수 있는 용액일 수 있으며, 후자 또한 특정 구현예에 따른 인산 용액일 수 있다.
- [0041] 단계 c)의 정제는 액체-액체 추출에 의한 정제일 수 있다. 따라서, 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상의 단계 c)는 다음 단계들을 포함한다:
- [0042] (i) 상기 제1 액상 내 함유되는 포스페이트 이온을 유기 용매로 추출하여, 포스페이트 이온을 함유하는 유기 추출상 및 불순물을 함유하는 수성 추출상을 형성하는 단계;
- [0043] (ii) 상기 유기 추출상을 수성 재추출제에 의하여 재추출하여, 수성 재추출상 및 낮은 함량의 포스페이트 이온을 가지는 유기상을 형성하는 단계;
- [0044] (iii) 상기 포스페이트 이온을 함유하는 수성 재추출상 및 상기 유기상을 분리하는 단계 - 상기 포스페이트 이온을 함유하는 수성 재추출상은 제2 액상임.
- [0045] 상기 유기 용매는 바람직하게는 메틸 이소부틸 케톤, 부탄올, 펜탄올, C₄ 내지 C₇ 내 유기 용매, 및 이의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 상기 정제 단계는 또한, 바람직하게는 포스페이트 이온을 함유하는 유기 추출상의 추출 또는 재추출 전에, 다음으로 구성되는 단계들로 구성될 수 있다:
- [0046] - 포스페이트 이온을 함유하는 상기 유기 추출상을 수용액으로 세척하여, 포스페이트 이온을 함유하는 세척된

유기상 및 불순물 및 일정량의 포스페이트 이온을 함유하는 수상을 수득하는 단계;

[0047] - 이와 같이 하여 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 세척된 유기상을 분리하는 단계. 상기 유기상은 상기 재추출에 적합하다. 액체-액체 추출에 의한 정제는 또한 상기 제1 액상으로부터 미량의 유기 추출제의 수증기 증류를 포함할 수 있다. 액체-액체 추출에 의한 단계 c)의 정제는 또한, 상기 언급한 단계 (i) 전에 단계 b)에서 수득되는, 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상에 강산을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 이는 추출 효율을 증가시킨다.

[0048] 대안적으로, 단계 c)에서 실행되는, 상기 제1 액상의 정제는 이온 교환을 적용하여 상기 제2 액상을 생산하는 단계를 포함할 수 있다. 액체-액체 추출과 비교하여, 이온 교환의 적용에 의한 정제는 상기 제2 액상 내 포스페이트 이온의 더 나은 수율을 제공한다. 이온 교환의 적용은 하나 이상의 이온-교환 수지, 이상적으로는 양이온 또는 음이온 또는 혼합물, 바람직하게는 양이온을 사용하여 실행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 이온-교환 수지는 산 작용기를 포함한다. 특히, 상기 이온 교환 수지 내 함유되는 산 작용기는 그 공액 염기가 단계 b)에서 수득되는 포스페이트 이온에 의하여 형성되는 상기 산-염기 쌍의 pK_a 보다 작은 pK_a 를 가진다. 이상적으로는, 상기 이온-교환 수지, 바람직하게는 양이온은 상기 $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 쌍의 pK_a 보다 작은 pK_a 를 가지는 산 작용기를 포함한다. 이온 교환의 적용은 음이온 교환 수지를 적용하여 상기 방법의 실행 동안 발생될 수 있는 임의의 산화비소를 회수하는 것을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 하나 이상의 양이온-교환 수지는 산 용액, 이상적으로는 염산, 질산 또는 황산을 통하여, 서로 독립적으로 재생될 수 있다. 상기 산은 강산일 수 있다. 상기 이온 교환 수지의 재생은 상기 수지에 의하여 포획되는 금속 염을 함유하는 수용액을 생산한다. 이러한 염들은 클로라이드염, 질산염 또는 황산염일 수 있다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 양이온 교환 수지는 염산 용액 또는 황산 용액 또는 이들의 혼합물을 통하여 서로 독립적으로 재생될 수 있다. 하나 이상의 클로라이드 염 또는 하나 이상의 황산염 또는 이들의 혼합물을 함유하는 수용액이 형성될 수 있다. 상기 염들은 주기율표의 1 내지 16열의 금속 (금속 및 전이 금속, 희토류, As) 중에서 선택되는 금속 클로라이드 염, 또는 주기율표의 1 내지 16열의 금속 (금속 및 전이 금속, 희토류, As) 중에서 선택되는 금속 황산염일 수 있다.

[0050] 일반적으로, 상기 방법에 사용되는 회분은 상기 회분의 기원에 따라 주로 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철, 실리콘 또는 인을 다양한 함량으로 함유한다. 실리콘은 주로 상기 제1 고체상에서 회수된다. 바람직하게는, 인은 인산 형태로 상기 제1 액상 또는 상기 제2 액상 내에서 회수된다. 상기 하나 이상의 양이온 교환 수지가 염산 용액을 통하여 서로 독립적으로 재생될 때, 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화알루미늄 또는 염화철, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 수용액이 양이온 교환 수지 각각에 대하여 형성된다. 이러한 수용액은 건설 및 정수 시설 내 폐수 처리와 같은 다양한 기술적 영역에서 추후 사용을 위하여 회수되고 분리될 수 있다. 상기 수용액은 또한 건조 및 농축되어 상업적 제품을 얻을 수 있다. 상기 염들은 또한 당업자에게 공지된 공정에 따라 침전될 수 있다. 상기 방법은 또한 회분 내 존재하는 기타 금속들 전부 또는 일부를 회수하는데 적용 가능하다. 이는 이온 교환 수지들의 수를 증가시킴으로써 가능하게 된다. 따라서, Na, K, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Al, Ge, Sn, In, Sb, Pb 또는 Bi와 같은 금속염을 함유하는 수용액이 상기 이온 교환 수지의 재생 중 수득될 수 있다. 따라서, 상기 방법은 회분 내 함유되는 상이한 금속들 전부 또는 일부의 추출 및 바람직하게는 클로라이드 염 용액 형태로 이들의 회수를 허용한다. 대안적으로, 상기 이온 교환 수지가 황산 또는 질산 용액에 의하여 재생되는 경우, 질산염 또는 황산염 용액이 클로라이드염 수용액 대신 수득된다.

[0051] 상기 방법은 따라서, 주로 회분 내 존재하는 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 철 또는 인 전부 또는 일부를 추출함으로써, 본 발명에 기재되는 바와 같이 회분을 회수하는 것을 허용한다. 회분의 최초 조성에 따라, 기타 금속들이 추출 및 회수될 수 있다. 바람직하게는, 인이 인산 수용액 형태로 회수된다. 상기 언급한 바와 같이, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 또는 철의 전부 또는 일부가 염화칼슘, 염화알루미늄, 염화마그네슘 또는 염화철의 형태로 회수될 수 있다.

[0052] 상기 방법은 또한 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 또는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상을 농축시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 방법은 또한 단계 b)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 또는 단계 c)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상의 활성탄 처리 단계를 포함할 수 있다. 이러한 처리는 단계 b)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 또는 단계 c)에서 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상 내 존

재할 수 있는 다이옥신 또는 수은의 전부 또는 일부의 제거를 허용한다.

[0054] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 단계 c)에서 수득되는, 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상은 인산 용액이다. 이는 단계 a)에서 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액으로서 인산 용액을 사용함으로써 얻어질 수 있다.

[0055] 바람직한 구현예에 따르면, 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 또는 제2 액상의 일부가 단계 a)에서 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액으로서 사용을 위하여 재순환된다. 따라서, 상기 방법은 연속적으로 이용될 수 있다.

[0056] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 침출액은 인산 용액이고, 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:

a) 제1 인산 용액에 의하여, 적어도 1%의 회분 내 PO_4 중량 백분율로 표시되는 인 함량을 가지는 회분을 분해하여, 불순물을 함유하는 제1 고체상 및 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상을 형성하는 단계 - 상기 제1 인산 용액 및 상기 회분 간의 중량비는 2 이상, 이상적으로는 4 보다 크고, 바람직하게는 5 보다 큼;

b) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상 및 상기 제1 고체상을 분리하는 단계,

b') 임의로, 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상을 활성탄을 이용하여 처리하는 단계,

c) 포스페이트 이온을 함유하는 상기 제1 액상을 바람직하게는 이온 교환의 적용에 의하여 또는 액체-액체 추출에 의하여 정제하여, 제2 인산 용액을 수득하는 단계,

c') 임의로, 상기 인산 용액을 활성탄을 사용하여 처리하는 단계.

[0062] 상기 제1 인산 용액의 중량은 상기 인산 용액의 중량, 및 상기 제1 인산 용액이 회분과 접촉되기 전에, 그동안 또는 그 후에 회석되는 경우 첨가되는 물의 중량에 의하여 결정된다. 바람직하게는, 상기 분해는 20°C 내지 95°C, 이상적으로는 20°C 내지 80°C, 바람직하게는 50°C 내지 80°C, 특히 50°C 내지 65°C의 온도에서; 및 이상적으로는, 5분 내지 8 시간, 이상적으로는 5분 내지 4 시간, 바람직하게는 5분 내지 2 시간, 특히 15분 내지 45분, 우선적으로 30분 내지 45분 동안 실행된다. 바람직하게는, 상기 제1 인산 용액은 상기 제1 인산 용액의 총 중량을 기준으로 하여 7 내지 50 중량%, 특히 7 내지 40 중량%, 우선적으로 13 내지 28 중량%의 포스페이트 이온을 가진다. 상기 포스페이트 이온 내 중량 백분율을 결정하기 위하여 고려되는 포스페이트 이온은 H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^{3-} 및 PO_4^{3-} 의 형태의 포스페이트 이온들이다.

[0063] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 회분이 인을 함유할 때, 이는 인산 수용액의 포스페이트 절대 질량을 증가시키기 위하여 사용될 수 있다. 사실상, 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 침출액이 인산 용액인 상기 방법을 적용함으로써, 수득되는 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상 또는 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상은 포스페이트 절대 질량(PO_4 의 g)이 침출액 내 포스페이트의 절대 질량(PO_4 의 g)에 비하여 증가된 인산 용액이다.

[0064] 상기 방법은 주로 알루미늄, 철, 칼슘 또는 마그네슘 또는 이들의 혼합물, 및 매우 소량의 인 (1 중량% 미만의 PO_4)을 함유하는 회분에 적용될 수 있다. 이 경우, 상기 제1 액상은 인산알루미늄, 칼슘, 철 또는 마그네슘 염 또는 이들의 혼합물을 함유할 것이다. 예를 들어 이온 교환의 적용에 의한 또는 액체-액체 추출에 의한 단계 c)의 실행은 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 제2 액상, 예를 들어, 단계 a)에서 사용되는 침출액이 인산 용액이었다면 인산 용액의 회수를 허용할 것이다. 나아가, 이온-교환 수지의 재생은 주로 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 또는 철염 또는 이들의 혼합물의 수용액, 및 가능하게는, Na, K, Li, Rb, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Ge, Sn, In, Sb, Pb 또는 Bi와 같은 회분 내 존재할 수 있는 금속들로부터 유래되는 다른 금속염의 수용액의 회수를 허용할 것이다.

[0065] 도 1은 본 발명의 특정 구현예에 따른 방법의 블록 다이어그램을 도시한다. 회분(1) 및 인산 용액(2)이 분해 반응기(3) 내로 공급된다. 상기 방법의 조건에 따라 회분(1)의 분해 후, 반응 매질이 필터 프레스(4)를 통하여 여과되어, 제1 고체상(5)을 용액 내 포스페이트 이온을 함유하는 제1 액상(6)으로부터 분리시킨다. 상기 제1 액상이 (7)에서 활성탄(8)으로 처리된다. 이러한 처리로부터 형성되는 고체 잔사가 (8')에서 제거되고, 이러한 처리로부터 형성되는 액상(9)이 직렬로 배치되는 3 개의 양이온 교환 수지(10, 10' 및 10'')로 처리된다. 양이온 교환 수지의 수는 명확성 및 간결을 위하여 이 실시예에서 3 개로 제한되나; 실제로, 산업적 수준에서, 양이온 교환 수지들의 수는 제2 액상의 순도 및 회수될 금속의 수에 따라 예를 들어 20 내지 100 개의 양이온 교환 수지로 증가될 수 있다. 액상들(9', 9'' 및 9'')은 상응하는 양이온 교환 수지의 아웃풋에서 액상들에 해당한다.

상기 액상들(9', 9" 및 9'')은 그 순도가 그들이 양이온 교환 수지를 통과함에 따라 및 통과할 때 개선되는 인산 용액이다. (9'')에서 수득되는 인산 용액의 전부 또는 일부가 (14)에서 회수되거나 저장되거나, 또는 재순환되어 분해 반응기(3)로 공급될 수 있다. 상기 이온 교환 수지들(10, 10', 10'')은 염산 용액(11, 11', 11'')을 통하여 서로 독립적으로 재생된다. 상기 교환 수지(10) 재생 후 회수되는 수용액(12)은 주로 염화칼슘 또는 염화마그네슘 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 상기 교환 수지(10' 및 10'')의 재생 후 회수되는 수용액(12' 및 12'')은 주로 염화알루미늄 또는 염화철 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

[0066] 금속 함량을 결정하기 위하여 사용되는 절차

표본 내 금속 함량을 네뷸라이저(One Neb insert concentric ICP) 및 플라스마 토치(Io-flw, Quartz, inlet tbg, axial)를 구비하는 Agilent 710 Axial series ICP 발광 분광 분석기를 사용하여 발광 분광 분석(ICP-OES: 유도 결합 플라스마 발광 분광분석)을 이용하여 결정한다. 표본 및 표준들을 미리 회석된 질산 용액(증류수로 1000 mL까지 회석된, 질산 193g, 96%)으로 세정된 용기 내에서 제조한다. 상기 장치를 다음 프로토콜을 이용하여, 100 mg/L의 납 농도를 가지는 Pb(NO₃)₂, 100 mg/L의 카드뮴 농도를 가지는 Cd(NO₃)₂, 100 mg/L의 수은 농도를 가지는 Hg(NO₃)₂, 100 mg/L의 비소 농도를 가지는 H₃AsO₄, 및 100 mg/L의 이트륨 농도를 가지는 Y(NO₃)₃의 표준 용액들을 사용하여 보정한다. Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂ 및 H₃AsO₄ 용액 각각으로부터, 0.01 ppm, 0.05 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm 및 5 ppm의 보정을 가지는 일련의 7 표본들을 제조한다. 각각의 표본 내, Y(NO₃)₃의 표준 용액 200 μL를 첨가한 다음, 각각의 표본을 100 mL의 부피가 얻어질 때까지 상기 회석된 질산 용액으로 회석한다. 상기 제조한 바와 같은 회석된 질산 용액 50 mL를 함유하는 100 mL 유리병 내에서 분석될 표본 10 g 및 Y(NO₃)₃의 표준 용액 200 μL를 혼합함으로써, ICP-OES에 의하여 분석될 표본들을 제조한다. 다음, 상기 회석된 질산 용액을 첨가함으로써 부피를 100 mL로 조정한다. 이와 같이 하여 얻어지는 용액을 강하게 진탕한다.

[0068] 실시예 1

85 중량%의 H₃PO₄을 함유하는 인산 용액 481.1 g 및 물 1510.1 g으로부터, 20.7 중량%의 포스페이트 이온을 함유하는 인산 용액을 함유하는 침출액을 제조한다. 분해 반응기 내에, 정수 시설로부터의 슬러지의 소각으로부터 유래되는 회분 100 g을 상기 제조된 20.7 중량%의 포스페이트 이온을 함유하는 인산 용액과 접촉시킨다. 상기 회분은 36.2%의 인을 함유한다 (PO₄ 형태의 중량 백분율로 표시). 상기 회분을 60°C에서 30 분 동안 분해한다. 상기 반응 혼합물을 필터 프레스 상에서 여과한다. 상기 여액을 직렬로 배열된 6 개의 양이온 교환 수지들(Lewatit® S2568H - Lanxess)을 적용함으로써 정제한다. 여섯번째 양이온 교환 수지의 아웃풋에서 회수되는 인산 수용액은 상기 분해 반응기 내 처음에 존재하는 포스페이트, 즉 회분 내 및 침출액 내 처음에 존재하는 포스페이트의 98%를 함유한다. 상기 인산 용액을 농축시켜 54 중량%의 P₂O₅를 함유하는 용액을 수득한다. 양이온 교환 수지의 적용은 상기 인산 용액의 정제를 허용한다. 표 1은 정제 전 및 각각의 이온 교환 수지의 아웃풋에서 인산 용액 내 상이한 금속 함량들을 요약한다.

표 1

인산 용액 내 금속 함량(ppm)

금속	회분	정제 전	1 st 컬럼	2 nd 컬럼	3 rd 컬럼	4 th 컬럼	5 th 컬럼	6 th 컬럼
A1	39000	1101	915	426	152	73	n.d.	41
As	32	1.6	1.56	1.73	1.67	1.75	1.64	1.78
Ca	78000	4048	275	39	<	<	<	<
Cd	2	0.5	<	<	<	<	<	<
Cr	90	4.2	3.74	3.81	3.23	2.96	2.53	2.5
Fe	110000	2144	1942	1758	1588	1475	1143	1009
K	13200	897	92	43	10	2	n.d.	n.d.
Mg	14100	1012	193	8	1	<	<	<
Mn	1456	73	15	1	0.1	<	<	<
Mo	17	1.4	1.35	1.5	1.43	1.48	1.49	1.61
Na	3600	229	45	<	<	<	<	<
Ni	126	4.9	0.6	<	<	<	<	<
Pb	169	12	1	0.35	<	<	<	<

Sr	454	29	1.45	0.12	<	<	<	<
Zn	1598	100	14.5	0.1	<	<	<	<
Si	140000	<250	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

[0071] * 기호 "<"는 함량이 검출 임계값보다 낮음을 나타낸다.

[0072] 이온 교환 수지, 바람직하게는 양이온의 적용은 상기 방법의 단계 b) 후에 수득되는 인산 용액 내 존재하는 금속의 일부의 제거를 허용한다. 마그네슘, 칼슘, 알루미늄 또는 철 함량이 상당히 감소된다. 상이한 컬럼들이 5% 염산 용액을 통하여 서로 독립적으로 재생되었다. 컬럼 1 및 2의 재생 후 회수되는 수용액은 염화마그네슘, 염화칼슘, 염화철 및 염화알루미늄을 포함한다. 컬럼 3 내지 6의 재생 후 회수되는 수용액은 염화철 및 염화알루미늄을 주로 함유한다.

[0073] 실시예 2

[0074] 회분 분해를 위하여 상이한 농도의 인산 용액을 사용하여 실시예 1을 반복하였다. 각각 9.9 중량%의 포스페이트 이온, 13.8 중량%의 포스페이트 이온, 27.6 중량%의 포스페이트 이온 및 34.5 중량%의 포스페이트 이온을 함유하는 네 개의 인산 용액을 85 중량%의 H_3PO_4 를 함유하는 인산 용액을 사용하여 제조하였다.

표 2

상이한 농도의 인산 용액에 의한 회분의 분해 결과

실시예	회분	침출액 내 포스페이트 이온 중량%	여액 내 포스페이트 이온 중량%	효율 (%)
2A	100	9.9	11.1	90
2B	100	13.8	15.4	95.5
2C	100	20.7	22.2	98
2D	100	27.6	29.0	99
2E	100	34.5	36.6	98

[0076] 표 2에 요약한 결과에 의하여 알 수 있는 바와 같이, 상기 방법의 여과 후(단계 b 후) 수득되는 용액 내 포스페이트 함량은 침출액의 포스페이트 함량 보다 크다. 회분 내 존재하는 인이 인산 용액 형태로 추출 및 회수되었다. 표 2에 언급한 효율은 처음에, 즉 회분 내 및 침출액 내 존재하였던 포스페이트의 양에 대한, 상기 방법의 단계 b)의 여액 내 회수되는 포스페이트의 양에 해당한다. 이러한 효율은 회분이 실시예 2C, 2D 또는 2E에서 사용되는 침출액 내에 분해될 때 우수하다.

[0077] 실시예 3

[0078] 주로 18.1 중량%의 실리콘, 8.7 중량%의 알루미늄, 15.7 중량%의 칼슘, 2.3%의 철, 1.5 중량%의 마그네슘을 함유하는 회분(100 g)을 1992 g의 인산 용액(20.7 중량% 포스페이트 이온)으로 60°C에서 45 분 동안 처리하였다. 상기 회분은 (PO_4 의 중량%로 표시하여) 1 중량% 미만의 인을 함유하였다. 반응 매질을 필터 프레스에 의하여 여과한다. 직렬로 배열되는 5 개의 이온 교환 수지들(Lewatit® S2568H - Lanxess)을 적용하여 액상을 정제한다. 이러한 정제 후 낮은 함량의 금속 이온들을 가지는 인산 용액이 회수된다. 상기 이온 교환 수지들을 5% 염산 용액으로 재생시키고, 5 개의 수용액을 회수하였다. 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 및 철에 대한 추출 효율은 각각 95%, 98%, 98% 및 81%였다.

도면

도면1

