(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0113857
(43) 공개일자 2017년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/04 (2006.01) *C01B 25/32* (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) *C02F 11/00* (2006.01)
C02F 11/06 (2006.01) *C02F 9/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/04 (2013.01)
C01B 25/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0036829
(22) 출원일자 2016년03월28일
심사청구일자 2016년03월28일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
김동진
강원도 춘천시 퇴계로 220-20 307동 403호 (석사동,현대3차아파트)
임병호
강원 춘천시 한림대학길 1 , 한림대학교 환경생명공학과
(74) 대리인
강성혜

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **하수 슬러지 소각재로부터 선택적으로 인을 회수하는 방법**

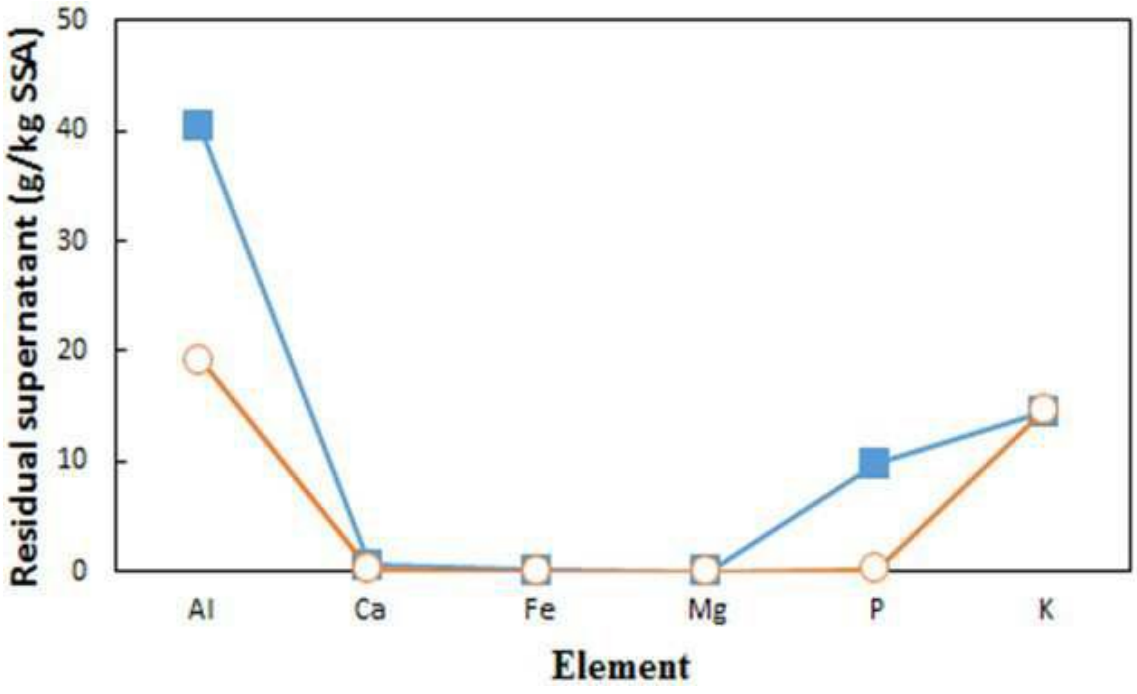
(57) 요 약

해결하려는 과제: 하수 슬러지 소각재는 중금속 등 유해물질을 함유하고 있기 때문에 인만을 선택적으로 분리/정제하여 회수하는 기술이 필요하다.

과제해결수단: 본 발명은 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 자세히는 산 전

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도9a



처리, 알칼리 용출 및 칼슘염 처리를 순차적으로 수행하여 인을 효율적으로 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법을 이용하면, 하수 슬러지 소각재로에 산 전처리한 경우 칼슘을 먼저 용출시키고, 인이 알루미늄과 결합한 상태로 되며, 인 용출단계에서는 고형물에 포함되었던 인이 액상으로 용출되며, 인 회수단계에서는 상등액에 용출된 인을 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘과 같이 사용 가능한 형태의 인으로 효율적으로 회수할 수 있고, 인의 생물학적 이용가능성이 높아진다. 또한, 본 발명의 방법을 이용하면, 오랜 시간이 걸리는 종래 SESALPHOS 공정에 비해 30분 정도의 짧은 시간 내에 칼슘을 먼저 용출시키고, 인을 사용 가능한 형태로 회수할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C02F 1/26 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 11/00 (2013.01)
C02F 11/06 (2013.01)
C02F 9/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1D1A1A01060589
부처명 교육부
연구관리전문기관 연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원사업
연구과제명 알루미늄-인산염의 표면 착물화에 의한 슬러지 소각재에서의 인 회수 연구
기 여 율 1/1
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(가) 하수 슬러지 소각재에 0.8~1N HCl을 처리하여 pH를 1.8~2.1이 되도록 하여 인과 칼슘을 상등액으로 용출한 후 pH를 3.8~4.1로 조절하여 인은 다시 불용화하고 칼슘을 선택적으로 용출하는 단계;

(나) 상기 칼슘의 선택적 용출 단계 이후 칼슘이 용출된 상층액을 제거하고 소각재 잔여물에 0.8~1.2N NaOH를 처리하여 인을 용출하는 단계; 및

(다) 상기 인 용출 단계 후 인을 포함하는 상층액에 $CaCl_2$를 처리하여 인을 회수하는 단계;를 포함하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (나) 단계는 액체/고체 비가 8~10이 되도록 NaOH를 가하는 것을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (다) 단계는 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘 형태로 인을 회수함을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (다) 단계는 $CaCl_2$를 Ca:P 몰비 1.4~1.8로 가함을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (가) 단계를 거친 후 칼슘:인 용출량의 비는 12~15임을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 자세히는 산 전처리, 알칼리 용출 및 칼슘염 처리로 인을 효율적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대한민국의 하수 슬러지 발생량은 매년 증가하는 추세를 보이고 있다(환경부, 2012). 과거 발생한 하수 슬러지의 대부분은 해양투기로 해결하였지만 2012년 런던 협약에 의거하여 해양투기가 사실상 금지되었다. 이에 따라 지속적으로 증가하는 하수 슬러지의 처리를 위한 대체 방안이 필요하게 되었고, 기존의 처리 방법 중 육상매립, 소각, 재활용의 비율을 늘림으로써 하수 슬러지를 처리하게 되었다.

[0003] 인은 DNA (Deoxyribonucleic acid), RNA (Ribonucleic acid), ATP (Adenosine triphosphate) 등을 형성하는 필수적인 원소이며, 모든 생물체에 없어서는 안되는 중요한 원소이다. 하지만, 지표수 중 인의 농도가 0.003 mg/L 이상일 때 녹조현상이 발생할 수 있기 때문에 수환경에서 인 농도를 조절하는 것은 환경을 보호하는데 있어 매우 중요하다. 한편, 인은 대체 불가능하고 매장량이 한정적인 자원이다 (Kabawyama et al., 2003). 지금과 같은 속도로 인광석을 소비한다면 향후 50-100년 안에 매장량이 모두 고갈될 것이라는 학계의 보고가 있다 (Donatello et al., 2010). 그러므로 한정적인 자원인 인을 회수하여 재사용하려는 연구가 세계적으로 행해지고 있다.

[0004] 하수 슬러지는 하·폐수의 처리과정에서 생산되는 물과 고형물의 혼합체라고 정의할 수 있고, 하·폐수 내에 포함되어 있는 부유물질, 콜로이드 및 용존 물질과 미생물이 결합되어 유기물과 무기물이 혼합된 복잡한 물질로 구성되어 있다. 하수 슬러지 소각재 (Sewage Sludge Ash)는 하수 슬러지를 단일/혼합 소각하여 얻어낸 소각재를 칭하며, 바닥재와 비산재로 나뉘게 된다. 일반적으로 바닥재 (bottom ash)는 불연성분과 미처 타지 못한 일부 가연 성분, 회분으로 구성되어 있으며 비산재에는 금속, 토사 등의 무기물질과 다양한 중금속이 포함되어 있다 (Nowak et al., 2013). 또한, 비산재에는 매우 한정적인 자원인 인이 10%(wt) 내외로 포함되어 있다고 알려져 있다(Franz., 2008; Shipper et al., 2001; Anderson 2002).

[0005] 하수 슬러지 소각재로부터 인을 정제하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 습식 화학적 처리 및 열화학적 처리이다. 습식 화학적 처리를 통한 인의 회수는 사용하는 용매에 따라 산성/알칼리 용출로 나뉘게 되고, 알칼리 용출에 비해 산성 용출 처리가 효율이 좋다고 알려져 있다 (Petzet et al., 2012). 위와 같은 방법을 이용해 하수 슬러지 소각재로부터 중금속 등 기타 유해 물질을 제거하고 좀 더 순수한 인산염으로 회수할 수 있다. 소각재에 함유된 인은 Al-P, Ca-P, Fe-P의 형태로 존재하게 되며 (Petzet et al., 2012), 이러한 인산염의 용해도는 pH에 따라 차이가 있으며 이를 이용하여 원하는 형태의 인을 회수할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) [1] 환경부., 2012, 2030 하수슬러지 감량 및 바이오가스 생산 활용 계획(안)

(비특허문헌 0002) [2] Sebastian Petzet., Burkhard Peplinski., Peter Cornel., 2012, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, Water research, 46, 3769-3780.

(비특허문헌 0003) [3] Lisbeth M. Ottosen., Gunvor M. Kikelund., Pernille E. Jensen., 2013, Extracting phosphorus from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum, chemosphere, 91, 963-969.

(비특허문헌 0004) [4] Mineaki kabayama., Tohru Sakiyama., Naohito Kawasaki., Takeo Nakamura., Mamiko Araki., Seiki Tanada., 2003, Characteristics of phosphate ion adsorption-desorption onto aluminum oxide hydroxide for preventing eutrophication, Journal of Chemical engineering of japan, 36, 499-505.

(비특허문헌 0005) [5] S. Donatello., D. Tong., C.R. Cheeseman., 2010, Production of technical grade phosphoric acid from incineratior sewage sludge ash (ISSA), Waste Management, 30, 1634-1642.

(비특허문헌 0006) [6] L. Pastor., N. Marti., A. Bouzas., A. Seco., 2008, Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants, Bioresource Technology, 99, 4817-4824.

(비특허문헌 0007) [7] Benedikt Nowak., Pilipp Aschenbrenner., Franz Winter., 2013, Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash - A comparison, Fuel Processing Technology, 105, 195-201.

(비특허문헌 0008) [8] M. Franz., 2008, Phosphate fertilizer from sewage sludge ash(SSA), Waste Management, 28(10), 1809-1818.

(비특허문헌 0009) [9] W.J. Shipper., A. Klapwijk., B. Potjer., W.H. Rulkens., B.G. Temmink., F.D.G. Kiestra., A.C.M. Lijmbach., 2001, Phosphate recyclking in the phosphorus industry, Environmental Technology, 22(11), 1337-1345.

(비특허문헌 0010) [10] M. Anderson., 2002, Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash(ISSA) into clay-based building products, Journal of chemical technology and biotechnology, 77(3), 352-360.

(비특허문헌 0011) [11] Christina M. Forbes., Niall D. O'Leary., Alan D. Dobson., Julian R. Marchesi., 2009, The contribution of 'omic'-based approaches to the study of enhanced biological phosphorus removal microbiology, 1, 1-15.

(비특허문헌 0012) [12] Battsooj, M. 2013. Characteristics of phosphorus recovery from sewage sludge ash by sequential acid/alkali elution. MS Thesis, Hallym University, Korea.

(비특허문헌 0013) [13] Autord Martine/Degremont., 1995, Water treatment handbook volume 1, pp 216.

(비특허문헌 0014) [14] Carina V. Luengo., Norberto J. Castellani., Ricardo M. Ferullo., 2015, Quantum chemical sutdy on surface complex structures of phosphate on gibbiste, Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 147, 193-199.

(비특허문헌 0015) [15] Yongjie Xue., Haobo Hou., Shujing Zhu., 2009, Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag, Journal of hazardous materials, 162, 973-980.

(비특허문헌 0016) [16] Marco Kunaschk., Viktor Schmalz., Norman Dietrich., Thomas Dittmar., Eckhard Worch., 2015, Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide - A contribution to phosphorus recycling, Water research, 71, 219-226.

(비특허문헌 0017) [17] S. Petzet., B. Peplinski., S.Y. Bodkhe., P. Cornel., 2011, Recovery of phosphorus and aluminum from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process(SESAL-Phos-recovery process), Water science & technology, 693-699.

(비특허문헌 0018) [18] Kirsten J. Andersen., Monika I. Kisser., 2004, Digestion of solid matrices Desk study - Horizontal, HORIZONTAL, 6, 25.

(비특허문헌 0019) [19] Wantae Kim., Qiwu Zhang., Fumio Saito., 2000, Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from Ca(OH)2-P2O5 and CaO-Ca(OH)2-P2O5 mixtures, Journal of materials science, 35, 5401-5405.

(비특허문헌 0020) [20] Xiao Huang., Gregory D. Foster., Robert V. Honeychuck., John A. Schreifels., 2009, The Maximum of Phosphate Adsorption at pH 4.0: Why It Appears on ALuminum Oxides but Not on Iron Oxides, Langmuir, 25(8), 4450-4461.

(비특허문헌 0021) [21] Arja Sarpola., 2007, The Hydrolysis of aluminum, A mass spectrometric study, Acta Univ. Oul., Finland.

(비특허문헌 0022) [22] K. Ramesh Reddy ., Ronald D. Delaune., 2007, biogeochemistry of wetlands:Science and applications, 340-343.

(비특허문헌 0023) [23] Christian Vogel., Anka Hohl., Christian Adam., 2011, Spectroscopic Investigation in the Mid- and Far-Infrared Regions of phosphorus Fertilizers Derived from Thermochemically Treated Sewage Sludge Ash, Applied Spectroscopy, 65(3), 265-271.

(비특허문헌 0024) [24] M. Isabel Tejedor-Tededor., Marc A. Anderson., 1990, Protonation of phosphate on the surface of goethite As studied by CIR-FTIR and Electrophoretic Mobility, Langmuir, 6, 602-611.

(비특허문헌 0025) [25] P.C. Rankin., A.T. Wilson., The surface chemistry of the mica-aluminum-sulfate

system, journal of colloid and interface sicence, 30(3), 277-282.

(비특허문헌 0026) [26] Eun woo Shin., James S. Han., 2004, Phosphate Adsorption on aluminum-Impregnated Mesoporous silicates: Surface structure and Behavior of adsorbents, Enviorn. Sci. Technol., 38, 912-917.

(비특허문헌 0027) [27] Michele R. Derrick., Dusan Stulik., James M. Landry., 1999, Infrared spectroscopy in conservation science, 116-118.

(비특허문헌 0028) [28] R.L. Frost., M.L. Weier., 2004, Vibrational spectroscopy of natural augelite, Journal of molecular structure, 697(1-3), 207-211.

(비특허문헌 0029) [29] Jing Xie., Clyde Riley., Mukesh Kumar., Krishnan Chittur., 2002, FTIR/ATR study of protein adsorption and brushite transformation to hydroxyapatite, Biomaterials, 23(17), 3609-3616.

(비특허문헌 0030) [30] Christian Vogel., Christian Adam., Don McNaughton., 2013, Determination of phosphate phases in sewage sludge ash-based fertilizers by Raman microspectroscopy, applied spectroscopy, 67(9), 1101-1105.

(비특허문헌 0031) [31] Lassina Sandotin Coulibaly., Jacques Yvon., Lacina Coulibaly., 2015, Physicochemical Charaterization of Lomo Black Shale and Application as Low Cost Material for Phosphate Adsorption in Aqueous Solution, Journal of Environment and Earth Science, 5(9), 42-60.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 인을 포함하고 있는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 기술의 개발은 세계적으로 이루어지고 있으며, 대체 불가능한 자원인 인을 회수한다는 측면에서 매우 필요한 기술이다. 그러나, 하수 슬러지 소각재는 중금속 등 유해물질을 함유하고 있기 때문에 인만을 선택적으로 분리/정제하여 회수하는 기술이 필요하다.

[0008] 따라서, 본 발명은 하루 슬러지 소각재로부터 인을 선택적으로 회수하는 방법을 제공하려는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명자들은 하수 슬러지 소각재에 순차적으로 산도를 조절함으로써 인을 선택적으로 용출하여 회수하였다. 본 발명의 방법은 대략 세 가지 단계로 진행되는데, 1단계 '산 전처리'는 하수 슬러지 소각재 (이하 "SSA"와 혼용함)를 염산(HCl)으로 전처리하여 낮은 pH에서 하수 슬러지 소각재가 포함하고 있는 칼슘의 선택적인 용출이 일어나도록 하여, 고형물에서 칼슘의 선택적 제거가 일어나게 된다. 2단계인 '인 용출' 단계는 '산 전처리' 단계를 통해 칼슘이 제거된 하수 슬러지 소각재에 알칼리를 가하여 고형물에 포함된 인을 액상으로 용출하는 과정이다. 3단계인 '인 회수' 단계는 '인 용출' 단계에서 알칼리 처리를 거친 상등액에 $CaCl_2$를 첨가하여 상등액에 용출된 인을 생물학적으로 이용 가능한 형태인 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘 형태로 회수하는 것이다.

[0010] 본 발명은

[0011] (가) 하수 슬러지 소각재에 0.8~1N HCl을 처리하여 pH를 1.8~2.1이 되도록 하여 인과 칼슘을 상등액으로 용출한 후 pH를 3.8~4.1로 조절하여 인은 다시 불용화하고 칼슘을 선택적으로 용출하는 단계;

[0012] (나) 상기 칼슘의 선택적 용출 단계 이후 칼슘이 용출된 상층액을 제거하고 소각재 잔여물에 0.8~1.2N NaOH를 처리하여 인을 용출하는 단계; 및

[0013] (다) 상기 인 용출 단계 후 인을 포함하는 상층액에 $CaCl_2$를 처리하여 인을 회수하는 단계;를 포함하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것이다.

[0014] 상기 (가) 단계에서 HCl을 0.8~1N 농도로 가했을 때 Ca의 선택적 용출율이 가장 높고, P의 용출이 낮았다.

또한, pH 3.8~4.1 범위에서 Ca의 선택적 용출율이 가장 높고, P의 용출이 낮아졌다.

[0015] 상기 (나) 단계에서 NaOH 농도는 0.8~1.2N 범위일 때 인체에 해로운 중금속의 용출이 적고, 인의 용출률이 높았다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 (나) 단계에서 액체/고체 비가 8~10이 되도록 NaOH를 가하는 것을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. 액체/고체 비가 8~10 범위가 되도록 NaOH를 가할 때 인 용출 효율이 가장 높았다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 (다) 단계에서 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘 형태로 인을 회수함을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘은 용해도가 높고 비료 등으로 이용이 가능하다.

[0018] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 (다) 단계에서 $CaCl_2$를 Ca:P 몰비 1.4~1.8로 가함을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. $CaCl_2$를 Ca:P 몰비 1.4~1.8로 가했을 때 인 회수율이 가장 높았고, 과량의 칼슘을 가하면 잔류 알루미늄의 재사용을 방해하는 저해요소로 작용하게 되며, 과량의 칼슘 투입 후 잔류하는 칼슘에 의해 관로의 스케일이 형성될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 (가) 단계를 거친 후 칼슘:인 용출량의 비가 12~15임을 특징으로 하는 하수 슬러지 소각재로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. (가) 단계에서 높은 농도의 HCl을 사용하여 칼슘과 인을 용출하였다가 pH를 3.8 내지 4.1로 조절하였을 때 Ca:P 용출비가 최대 15까지 얻어졌다. 이와 같이 (가) 단계에서는 인에 비하여 선택적으로 높은 칼슘 용출량을 얻을 수 있으므로, 본 발명의 방법 즉, (가), (나) 및 (다) 단계를 이용하면 하수 슬러지 소각재로부터 칼슘을 먼저 선택적으로 분리한 이후 인을 분리할 수 있어 인의 선택적 분리에 매우 유용하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 방법을 이용하면, 하수 슬러지 소각재로에 산 전처리한 경우 칼슘을 먼저 용출시키고, 인이 알루미늄과 결합한 상태로 되며, 인 용출단계에서는 고형물에 포함되었던 인이 액상으로 용출되며, 인 회수단계에서는 상등액에 용출된 인을 하이드록시아파타이트 또는 인산칼슘과 같이 사용 가능한 형태의 인으로 효율적으로 회수할 수 있고, 인의 생물학적 이용가능성이 높아진다.

[0021] 또한, 본 발명의 방법을 이용하면, 오랜 시간이 걸리는 종래 SESALPHOS 공정에 비해 30분 정도의 짧은 시간 내에 칼슘을 먼저 용출시키고, 인을 사용 가능한 형태로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1의 a, b, c는 하수 슬러지 소각재에 각각 (A) 0.1N, (B) 0.2N, (C) 0.3N의 HCl 산 전처리와 동시에 pH를 조절하여 인, Al 및 Ca의 용출 정도를 측정한 결과이다 (● : P, ■ : Ca, ◆ : Al, + : pH).

도 2의 a, b, c는 하수 슬러지 소각재에 각각 (A) 0.4N, (B) 0.5N, (C) 0.6N의 HCl 산 전처리와 동시에 pH를 조절하여 인, Al 및 Ca의 용출 정도를 측정한 결과이다 (● : P, ■ : Ca, ◆ : Al, + : pH).

도 3의 a, b는 하수 슬러지 소각재에 각각 (A) 0.8N, (B) 1N의 HCl 산 전처리와 동시에 pH를 조절하여 인, Al 및 Ca의 용출 정도를 측정한 결과이다 (● : P, ■ : Ca, ◆ : Al, + : pH).

도 4는 산 전처리 이후 1N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 인, Al, Ca, Fe, Mg, K의 용출 정도를 측정한 결과이다 (● : P, ■ : Ca, ◆ : Al, □ : Fe, ▲ : Mg, ◇ : K).

도 5는 산 전처리 이후 1N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 중금속의 용출 정도를 측정한 결과이다 (황색 원: As, 녹색 네모: Pb, 주황색 원: Cu, 청색 세모: Ni, 하늘색 마름모: Zn).

도 6은 산 전처리 이후 2N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 인, Al, Ca, Fe, Mg, K의 용출 정도를 측정한 결과이다 (● : P, ■ : Ca, ◆ : Al, □ : Fe, ▲ : Mg, ◇ : K).

도 7은 산 전처리 이후 2N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 중금속의 용출 정도를 측정한 결과이다 (황색 원: As, 녹색 네모: Pb, 주황색 원: Cu, 청색 세모: Ni, 하늘색 마름모: Zn).

도 8a, b는 산 전처리 이후 1N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 얻어진 상등액에 염화칼슘을 가하여 얻어진

주요 원소들과 중금속의 함량을 나타낸다 (■ : Ca:P 몰비 1.67, ○ : Ca:P 몰비 3.34).

도 9a, b는 산 전처리 이후 2N NaOH로 '인 용출' 단계를 수행하여 얻어진 상등액에 염화칼슘을 가하여 얻어진 주요 원소들과 중금속의 함량을 나타낸다 (■ : Ca:P 몰비 1.67, ○ : Ca:P 몰비 3.34).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 아래에서는 구체적인 실시예와 실험예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예 및 실험예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0025] **1. 슬러지 소각재의 산 전처리 (1단계)**

[0026] 산 전처리는 슬러지 소각재로부터 선택적인 칼슘의 용출을 통해 잔류 고형물 중 칼슘 함량을 줄임으로써 후속단계에서 인 회수율과 함량을 증가시키는데 가장 큰 목적이 있다. 이에 따라 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1N HCl을 이용하여 초기 L/S 비 (액체/고체 비율)를 9.5 (95ml HCl/10g SSA)로 하수 슬러지 소각재의 산 전처리를 수행하였다. 이와 동시에 pH 조절기를 사용하여 pH 조절용액을 가하는 속도를 0.5 mL/min으로 하여 pH 범위 4.0 ± 0.1로 조절되도록 진행하였다. 이때 조절용액의 농도는 처리하는 산 전처리 용액 농도의 5배로 하여 조절용액에 의한 L/S 비의 변화를 줄여보고자 하였다. 또한, 시료는 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60분에 각각 0.5ml를 채취하여 미량 원심분리기 (Hanil, Micro-12, korea)로 고액분리를 진행한 후 0.2ml를 50ml 플라스크에 250배 희석하여 인과 칼슘을 분석하였다. 반응시간은 초기 1-240분으로 진행하였으나, 60분 이후 인과 칼슘의 용출량의 큰 변화가 없다고 판단되어 이후 반응시간을 60분으로 진행하였다.

[0028] **2. 소각재의 인 용출 (2단계)**

[0029] 2단계는 산 전처리 과정을 거친 잔류 고형물에 포함된 인을 상등액으로 용출시키는 단계이다. 이 단계는 잔류 고형물이 함유하고 있는 인을 최대한 상등액으로 용출시키는데 그 목적이 있다. 인의 용출량을 최대화하기 위해 각각 1, 2N NaOH를 이용하여 용출 실험을 진행하였다. 잔류 고형물은 산 전처리 과정을 거친 뒤 저온고속 원심분리기를 이용하여 고액 분리한 다음, 고형물만 오븐에서 24시간 105℃로 건조하고, L/S 비를 10으로 하여 알칼리 용매를 투입한 후 0.01667 시간에서 24시간까지 반응시간 동안 인의 용출량 변화를 살펴보고 최적 반응시간을 선정하였다. pH는 따로 제어하지 않았으며, pH 측정은 동시에 진행하였다.

[0031] **3. 상등액의 인 회수 (3단계)**

[0032] 3단계는 전 단계에서 상등액으로 용출시킨 인을 비료로 이용 가능한 Ca-P 형태로 회수하는 과정이며, 이때 Ca:P의 비율을 조절하여 최적 Ca:P 반응비를 찾아보았다. 기존 논문에 의하면 $CaCl_2$를 첨가하여 침전시키면 하이드록시아파타이트가 형성된다고 알려져 있고 (Battsooj., 2013), 이에 따라 $CaCl_2$를 첨가하였을 때 하이드록시아파타이트가 형성된다는 가정 하에 Ca/P의 몰비를 정하였다. 일반적인 하이드록시아파타이트의 분자식은 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$로 Ca/P의 몰비가 1.67 임을 확인할 수 있다(Battsooj., 2013). 본 실험에서는 기존 최적 반응 몰비인 1.65와 3.34의 비로 반응시켜 침전되는 고형물의 무게를 측정하고 구조변화를 알아보았다.

[0034] **4. 분석 방법**

[0035] 칼슘 (Ca), 철 (Fe), 알루미늄 (Al) 등 금속 양이온의 함량을 측정하기 위해 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer; 유도결합플라즈마 분광광도계)를 이용하여 상등액의 원소 함량을 측정하였고, 인의 용출량은 T-P 측정방법을 이용하였다. 하수 슬러지 소각재 시료의 경우 시료 채취시 250배 희석하였고 (0.2ml 시료에 50ml 증류수를 가함), 이를 검량선 범위에 맞게 재희석하여 T-P 측정을 진행하였다. 희석범위는 1,000-10,000배로 하였고, 측정법으로는 시료에 맞는 희석 배수로 희석한 뒤 시료 50ml를 분해병으로 분취하여 이 병에 4 (w/v)% 과황산칼륨 (potassium persulfate) 용액 10ml를 넣어 마개를 닫고 잘 흔들어 섞은 뒤 고압 증기 멸균기에서 120℃가 될 때부터 30분간 가열분해한 후 방냉하였다. 방냉이 끝난 시료는 50ml를 재

분취하여 페놀프탈레인 지시약 1방울(0.05 ml)을 넣었을 때 시료의 색이 붉은색을 띠면 5N H_2SO_4 용액을 붉은빛이 없어질 때까지 넣어주었다. 이와 같이 준비된 시료에 혼합 발색시약 8ml를 넣고 잘 흔들어 15분간 방치한 후 15분간 880nm에서 UV/Vis 분광광도계로 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 흡광도를 이용해 T-P의 양을 구했다.

[0037] **결과 1: 산 전처리 단계**

[0038] ① 0.1, 0.2, 0.3N HCl을 이용한 산 전처리

[0039] 0.1, 0.2, 0.3N HCl을 이용한 산 전처리는 저농도의 산을 이용한 산 전처리시 어떠한 용출특성을 나타내는지 살펴보기 위해 진행하였다. 결과를 보면 사용한 산 농도가 높아짐에 따라 인과 칼슘의 용출량이 증가하는 것을 확인할 수 있다 (도 1). 0.1N HCl을 이용한 산 전처리 과정은 고형물과 교반을 시작한 직후 pH가 2.3으로 나타났다. 또한, 교반을 시작한지 1분이 경과하였을 때 pH 3.0을 기록하였고 이때 인, 칼슘의 용출량은 7.07g/kg SSA (7.13%), 15.45g/kg SSA (17.17%)로 나타났다. 또한, pH 4.0에 도달하는데 5분이 걸렸으며 pH 4.0에 도달한 이후 인, 칼슘의 용출량은 큰 차이를 보이지 않았다. 반응 종료 후 인, 칼슘, 알루미늄의 용출량은 각각 4.13g/kg SSA (4.17%), 17.04g/kg SSA (18.93%), 0.03g/kg SSA (0.03%)로 나타났다. 최대 용출량과 반응 종료 후 용출량의 차이를 보면 인은 3%의 용출량이 감소하였고, 칼슘은 1.7% 용출량이 증가하였다. 최종 Ca:P 비는 4.12로 나타났지만 제거된 칼슘의 양이 적어 산 전처리에 적합하지 않다.

[0040] 0.2N HCl을 이용한 산 전처리는 초기 pH 2.2까지 인, 칼슘의 용출이 일어났으며, 용출량은 인 17.59g/kg SSA (17.75%), 칼슘 27.69g/kg SSA (30.77%)로 나타났다. 이후 pH가 증가함에 따라 용출량이 감소하였으며, pH 4.0 도달 후 인, 칼슘의 용출량은 큰 차이를 보이지 않았다. 반응 종료 후 인, 칼슘의 용출량은 10.34g/kg SSA (10.43%), 27.43g/kg SSA (30.48%)였고, 최종 Ca:P 비는 2.65로 나타났다. 최대 용출량과 반응 종료 후 용출량을 비교하면, 인은 7.3%, 칼슘은 0.3%의 용출량이 각각 감소하였고, 최종 Ca/P 비는 2.65로 나타났다.

[0041] 0.3N HCl을 이용한 산 전처리는 초기 pH 2.3까지 인 28.76g/kg SSA (29.02%), 칼슘 38.10g/kg SSA (42.33%)가 용출되었다. 이후 pH가 증가함에 따라 용출량이 감소하여 pH 4.0에 도달한 뒤 용출량의 변화는 나타나지 않았다. 반응 종료 후 용출량은 인 12.02g/kg SSA (12.13%), 칼슘 37.69g/kg SSA (41.88%)였다. 최대 용출량에서 반응이 종료된 후 용출량의 변화는 인 16.9%, 칼슘 0.45%의 용출량이 각각 감소하였고, 최종 Ca/P 비는 3.14였다.

[0042] 실험 결과를 보면 저농도의 산을 이용한 산 전처리 과정의 경우 칼슘의 용출이 원활하지 않고, 용출되는 인의 양이 기존의 공법과 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 0.1-0.3N HCl로 산 농도가 증가할수록 상등액으로 용출되는 인과 칼슘의 최대 용출량이 증가하고 있고, pH 조절을 통하여 상등액에서 인이 제거되는 비율이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 0.1-0.3N HCl을 이용한 산 전처리의 결과는 산 전처리의 목적과 부합하지 않지만 좀 더 높은 농도의 산을 이용해 pH 제어를 통한 산 전처리를 수행한다면 높은 효율의 선택적 칼슘의 제거를 이룰 수 있음을 시사한다.

[0044] ② 0.4, 0.5, 0.6N HCl을 이용한 산 전처리

[0045] 0.4, 0.5, 0.6N HCl을 이용한 산 전처리 결과, 앞서 진행한 저농도의 산 전처리보다 칼슘의 용출량이 증가하였다 (도 2).

[0046] 각 산 전처리 농도에 따른 인, 칼슘 용출량에 대해 알아보면, 먼저 0.4N HCl을 이용한 경우 초기 pH 1.9까지 인, 칼슘의 용출이 진행되었으며, 이때의 용출량은 인 38.32g/kg SSA (38.66%), 칼슘 47.41g/kg SSA (52.7%)로 나타났다. 이후 pH 2.5 지점을 기점으로 인, 칼슘의 용출량이 감소하기 시작하여 pH 4.0에 도달한 직후 인과 칼슘의 용출량은 각각 14.74g/kg SSA (14.88%), 46.55g/kg SSA (51.72%)로 나타났다.

[0047] 0.5N HCl로 전처리한 경우 pH 제어를 이용한 하이드록시아파타이트 용출 특성 실험을 확인해 보기 위하여 알루미늄의 측정도 동시에 진행하였다. 초기 pH 1.3-2.1까지 인, 칼슘, 알루미늄의 용출이 활발히 진행되었고 이때 용출량은 인 45.04g/kg SSA (45.45%), 칼슘 56.07g/kg SSA (62.3%), 알루미늄 21.36g/kg SSA (17.7%)로 나타났다. 이후 pH가 증가할수록 인, 칼슘, 알루미늄의 용출량이 감소하여 pH 4.0에 도달한 후 용출량은 인 11.73g/kg SSA (11.84%), 칼슘 52.90g/kg SSA (58.8%), 알루미늄 0.06g/kg SSA (0.05%)로 나타났고 이후 용출량의 큰 변

화는 관찰되지 않았다.

[0048] 0.6N HCl을 이용한 산 전처리 또한 마찬가지로 초기 pH 1.2-2.1까지 인, 칼슘의 용출이 활발히 진행되었고 pH 2.1에서 용출량은 인 54.83g/kg SSA (55.32%), 칼슘 59.36g/kg SSA (65.96%)로 나타났다. 이후 pH가 증가함에 따라 인, 칼슘의 용출량이 감소하기 시작하여 pH 4.0에 도달한 뒤 용출량은 인 10.70g/kg SSA (10.8%), 칼슘 56.14g/kg SSA (62.38%)를 나타냈다. 이후 용출량은 큰 변화를 나타내지 않았다.

[0049] 실험 결과를 보면 산 전처리에 사용된 산 농도가 높을수록 최대로 용출되는 인과 칼슘의 양이 증가하고 약 pH 2.0까지 용출이 진행된 뒤 pH 제어를 통해 pH 4.0에 도달한 후 용출량이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 초기 용출량과 최종 용출량의 차이는 0.4N HCl의 경우 인이 23.8% 감소하였고, 칼슘은 0.7% 증가하였다. 최종 Ca:P 비는 3.27로 나타났다. 0.5N HCl의 경우 초기 용출량과 최종 용출량의 차이는 인이 33.4%, 칼슘은 1.3% 감소하였고 Ca:P 비는 4.6으로 나타났다. 마지막으로 0.6N HCl의 경우 초기 용출량과 최종 용출량의 차이는 인 44.5%, 칼슘 2.81%의 용출량이 감소하였다. 최종 Ca:P 비는 5.28로 나타났다. 실험 결과를 보면 인은 20-40%의 용출량 감소가 일어난 반면, 칼슘은 용출량의 감소가 미미하거나 역으로 용출량이 소량 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 사용한 산의 농도가 증가할수록 상등액으로 용출되는 인 용출량의 감소폭이 커지는 것으로 볼 때, 좀 더 높은 농도로 산 전처리를 진행하면 좀 더 높은 효율을 얻을 수 있을 것으로 예측된다. 0.4-0.6N HCl을 이용한 산 전처리에서는 Ca:P 비가 가장 큰 0.6N HCl이 적합하다고 판단되지만 높은 농도의 산을 이용한 산 전처리 시 더 높은 효율을 보일 것으로 예측되었다.

[0051] ③ 0.8, 1N HCl을 이용한 산 전처리

[0052] 0.8, 1N HCl을 이용한 산전처리 실험에서는 고농도의 산을 이용한 산 전처리시 인과 칼슘의 용출 특성에 대해 살펴보았다. 먼저 0.8N HCl을 이용한 경우 초기 pH 0.9-2.0까지 인, 칼슘의 용출이 일어났고 최대 용출량은 인 70.38g/kg SSA, 칼슘 65.86g/kg SSA로 나타났다. 이후 pH 2.2를 지나며 인 용출량이 급격하게 감소하기 시작하였고, pH 4.0에 도달한 뒤 인 용출량은 6.52g/kg SSA, 칼슘 60.28g/kg SSA로 나타났다. pH 4.0에 도달한 이후 인, 칼슘의 용출량은 큰 변화를 보이지 않았다.

[0053] 1N HCl을 이용한 산 전처리 단계에서는 초기 pH 0.5-1.9까지 인, 칼슘의 용출이 활발하게 일어났고, 최대 용출량은 인 83.46g/kg SSA, 칼슘 68.10g/kg SSA로 나타났다. 이후 pH 2.1 지점에서부터 인, 칼슘의 용출량이 감소하기 시작하여 pH 4.0에 도달한 뒤 인 3.9g/kg SSA, 칼슘 60.31g/kg SSA의 용출량을 나타냈다. 0.8N HCl과 마찬가지로 pH 4.0에 도달한 후 인, 칼슘의 용출량은 큰 변화를 나타내지 않았고, 1N HCl의 경우 알루미늄의 용출량에 대해 ICP-OES 측정을 통해 알아보았다. 알루미늄의 용출량 변화는 인의 용출량 변화와 동일한 추세로 진행되고 있었으며, 앞서 진행한 pH 조절을 통한 하이드록시아파타이트 용출 실험에서 보았듯이 알루미늄에 의해 산 전처리 단계의 목적인 칼슘의 선택적 제거를 이룰 수 있다.

[0054] 실험 결과를 보면 0.8N HCl로 처리하면 인 71.01%, 칼슘 73.2%의 용출이 일어났고, 반응 종료 후 인 6.9%, 칼슘 66.41%의 용출이 일어났다. 인의 경우 약 64%의 용출량이 감소하였고, 칼슘의 경우 약 6.5%의 용출량이 감소하였다. 최종 Ca:P 비는 8.74로 나타났다. 1N HCl을 이용한 산 전처리 단계의 최대 용출량은 인 84.2%, 칼슘 75.67%였고, 반응 종료 후 인 4.06%, 칼슘 67.01%의 용출이 일어났다. 인의 용출량은 약 80% 감소하였고, 칼슘 용출량은 약 8.5%만 감소하였다. 최종 Ca:P 비는 15로 나타나 산 전처리 실험 중 가장 높은 수치를 기록하였다. 결과적으로 산 전처리 단계의 최종 목적인 선택적 칼슘의 제거를 위한 최적의 산 농도는 1N HCl이라고 판단되고 선택적으로 칼슘이 제거되기 위해서는 하수 슬러지 소각재가 함유하고 있는 알루미늄의 용출이 필요하다.

[0056] **결과 2: 산 전처리 잔류 고형물에서 NaOH를 이용한 인 용출**

[0057] ① 1N NaOH

[0058] 1N HCl을 이용하여 전처리한 고형물 시료를 원심분리한 후 24시간 동안 105℃ 오븐에서 건조한 후 1N NaOH를 이용해 인 용출을 진행하였다. 초기 1-5분 사이에 대부분의 인과 알루미늄의 용출이 일어났으며, 칼륨 (K)의 용출도 동시에 진행되었다. 인 용출 실험 반응은 pH 12.7로 시작하였으며 반응 종료 후 pH는 12.4로 측정되었다. 반응 진행 중 칼슘의 용출은 일어나지 않았고, 반응 종료 후 잔류고형물 중 인 68.36g/kg SSA (72%), 알루미늄 54.25g/kg SSA (45%), 칼륨 14.53g/kg SSA (36.13%)의 용출량을 나타내었다.

[0059] 반응 종료 후 상등액의 중금속 (As, Cu, Cr, Pb, Zn, Ni 등)을 ICP-OES를 이용하여 측정하였다. 측정 결과,

Cu, Pb, Zn, Ni의 경우 반응 초기 상등액으로 용출되었으나 반응이 진행됨에 따라 고형물로 제거된 것으로 보인다. 그러나, 비소의 경우 반응 초기 일어난 용출이 감소하지 않고 유지되는 추세를 보였다. 비소의 반응 초기 용출량은 263mg/kg SSA였고 반응 종료 후 용출량은 277mg/kg SSA로 소량 증가한 것을 확인할 수 있다. 기타 중금속의 경우 비료 관련 법규가 정하는 중금속 함량 조건을 충족하였지만, 비소의 경우 법규가 정한 중금속 함량의 약 6배의 용출량을 보였다. 따라서 상등액에서 비소를 제거할 수 있는 새로운 연구가 필요하다.

[0060] 1N NaOH를 이용한 인 용출 실험 결과 인, 알루미늄의 용출이 매우 활발히 일어났고, 반응 초기에 인, 알루미늄, 칼륨 용출량의 대부분이 용출되었다. 초기 용출된 인, 알루미늄, 칼륨의 양은 각각 57.802g/kg SSA, 47.054g/kg SSA, 14.039g/kg SSA였다. 이는 전체 하수슬러지 소각재의 함유량 중 58.3%, 39%, 23.2%였고, 반응이 종료된 후 최종 용출량은 69%, 44.9%, 24%로 나타났다. 또한, 1N NaOH 용출 실험 중 칼슘의 용출은 매우 저해되어 최대 0.35g/kg SSA의 용출량을 나타내었고 반응 종료시 용출량은 0.1g/kg SSA에 불과하였다. 이로써 1N NaOH를 이용하면 선택적으로 인과 알루미늄을 용출할 수 있다.

[0062] ② 2N NaOH

[0063] 본 실험 역시 1N NaOH를 이용한 인 용출 실험과 동일한 조건으로 실험하였다. 2N NaOH를 이용한 인 용출 실험의 주된 목적은 인의 용출량을 최대화하는 것이다. 2N NaOH을 이용한 인 용출 실험은 반응 초기 1-5분 사이에 인, 알루미늄, 칼륨의 용출이 급속도로 일어났으며, 반응 중 pH는 13-13.2로 유지되었다. 반응 초기 인, 알루미늄, 칼륨의 용출량은 각각 59.72g/kg SSA, 51.36g/kg SSA, 17.17g/kg SSA로 나타났다. 이후 반응 종료까지 용출량의 큰 변화는 나타나지 않았으며, 반응 종료 후 용출량은 각각 인 65.82g/kg SSA, 알루미늄 54.28g/kg SSA, 칼륨 19.18g/kg SSA로 나타났다.

[0064] 상등액의 중금속을 ICP-OES를 이용해서 측정한 결과 1N NaOH를 이용했을 때와 마찬가지로 비소 (As)가 284mg/kg SSA로 가장 많이 용출되었고, 니켈 (Ni)의 용출이 131mg/kg SSA, 크롬 (Cr) 25mg/kg SSA, 아연 (Zn) 12mg/kg SSA, 납 1.7mg/kg SSA 등으로 1N NaOH를 처리했을 때 용출되지 않던 중금속들이 2N NaOH를 이용했을 때 용출이 일어나는 것을 확인하였다. 이중 비소와 니켈의 경우 국내의 비료 관련 법규가 정한 중금속 함량보다 과량이 함유되어 2N NaOH를 사용할 경우 As, Ni를 제거하기 위한 추가 공정이 필요하다.

[0065] 2N NaOH를 처리한 경우 1N NaOH를 이용한 용출과 동일하게 반응 초기에 인, 알루미늄, 칼륨이 대부분 용출되었고, 용출량은 각각 59.719g/kg SSA, 51.358g/kg SSA, 17.172g/kg SSA로 나타났다. 이는 전체 하수 슬러지 소각재의 함량 중 각각 60.3%, 42.6%, 28.3%를 차지하며, 반응 종료 후 용출량은 각각 66.4%, 44.97%, 31.6%로 나타났다. 결과적으로 1N NaOH와 비교해볼 때 인과 알루미늄의 용출량에 큰 차이가 없었지만 중금속의 용출이 더욱 많이 일어났고, 처리 진행 중 고형물이 생성되는 점을 미루어 볼 때 1N NaOH가 좀 더 효과적인 것으로 사료된다.

[0067] **결과 3: $CaCl_2$를 이용한 인 회수 단계**

[0068] ① 1N NaOH 용출 상등액을 이용한 인 회수

[0069] 1N NaOH를 이용해 잔류 고형물이 함유하고 있는 인을 상등액으로 용출시킨 뒤 $CaCl_2$를 첨가하여 상등액의 인을 회수하는 실험이다. 실험은 두 가지 조건으로 진행하였는데 Ca:P 비를 1.67 또는 3.34로 하여 $CaCl_2$를 투입하였다. Ca:P 비는 $CaCl_2$를 투입하였을 때 인이 하이드록시아파타이트 ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$)의 형태로 회수된다는 가정하에 결정하였다. 하이드록시아파타이트의 Ca:P 비는 1.67이고 이를 근거로 Ca를 1배 또는 2배 투입하여 반응을 종료시켰다.

[0070] 실험 결과, Ca:P 비를 1.67로 투입하였을 때, 반응 종료 후 상등액에 잔류하는 인은 0.006g/kg SSA, 알루미늄은 24.69g/kg SSA, 칼슘은 0.21g/kg SSA로 나타났다. 인의 회수율은 2단계 (NaOH를 이용한 용출 단계) 용출량을 기준으로 99.99%, 원 시료의 인 함량 기준으로 69%로 나타났다. Ca:P 비를 3.34로 진행하였을 때 상등액의 잔류 인은 0.005g/kg SSA, 알루미늄 0.61g/kg SSA, 칼슘 110.47g/kg SSA로 나타나 인의 회수율은 Ca:P 비를 1.67로 한 경우와 동일하였다. 결과적으로 Ca:P 비는 1.67로도 인의 회수가 충분히 진행되었으며, Ca:P 비를 3.34로 진행하였을 때 상등액에 잔류하는 알루미늄의 제거가 일어나게 되었다. 이는 잔류 알루미늄의 재사용을 방해하는 저해요소로 작용하게 되며, 과량의 칼슘 투입 후 잔류하는 칼슘에 의해 관로의 스케일이 형성될 수 있다. 따라

서 최적 Ca:P 비를 1.67로 정하였다.

[0071] 2N NaOH를 이용하여 인 용출 단계를 진행한 뒤 $CaCl_2$를 Ca:P 비 1.67로 투입하여 인을 회수한 결과, 원시료 함량 기준 인 회수율 59%, 2단계 기준 인 회수율 89%로 나타났다. 이는 초기 높은 농도의 염기 용액을 이용하여 과량의 인을 상등액으로 용출시켜 인 회수율을 증대하려는 목적과 일치하지 않는 결과이다.

[0072] 결과적으로 인 용출 단계에서 사용하는 고농도의 염기 용액은 인 회수율 증대에 영향을 미치지 않았으며, 오히려 회수율을 저하시켰다. Ca:P 비 1.67과 3.34 중 3.34로 $CaCl_2$를 투여하였을 때 2단계 인 용출량 기준 99.9%의 회수율을 보였으며, 1N NaOH를 이용한 인 회수단계보다 생성물에서 많은 양의 중금속이 검출되었다. 따라서 2N NaOH를 이용한 인 회수단계는 적합하지 않다.

[0074] **결과 4: 생물학적 이용 가능성**

[0075] 생물학적 이용가능성 조사의 목적은 시료의 정제/가공을 통해 인을 회수하였을 때, 회수된 인 생성물이 실제로 비료 용도로 이용 가능한지 용해도를 알아보려는 것이다. 본 실험은 Directive 77/535/EEC method를 이용하여 측정하였다.

[0076] 실험 방법은 구연산 2%(wt) 용액에 시료와 구연산의 L/S 비를 100으로 하여 상온에서 30분간 40rpm으로 교반하고, 반응이 종료된 후 여과하여 상등액의 총인을 측정하여 용해된 인의 농도를 구하였다. 증류수 또는 구연산을 이용하여 용출된 인의 무게 (g)/생성된 산물의 무게 (g)를 이용하여 이용 가능한 인의 %를 측정하였다. 결과는 표 1에 나타내었다. 1N NaOH를 이용해 인 용출을 진행한 뒤 Ca:P 비를 1.67, 3.34로 하여 인을 회수한 생성물 구연산 또는 증류수에 용해했을 때 두 가지 모두 구연산에서는 각각 8.8, 4.2%가 용해되었지만 증류수에서는 용해가 일어나지 않았다. 2N NaOH를 이용했을 때에도 동일한 결과를 보였는데, Ca:P 비를 1.67로 하였을 때 12.16%의 인이 용해되어 가장 많은 양의 인이 용해된 것으로 나타났다.

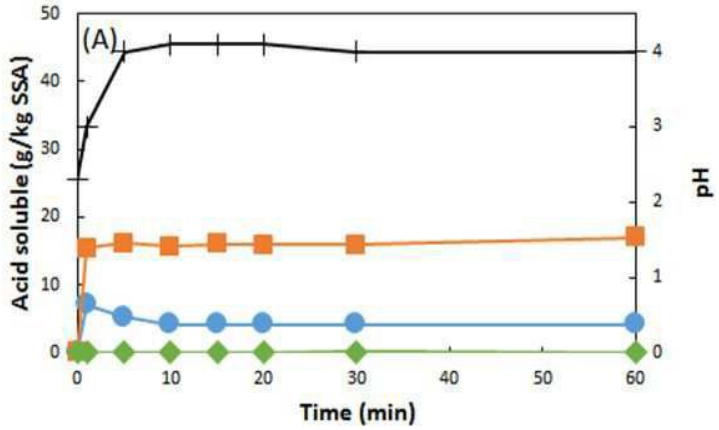
표 1

[0077]

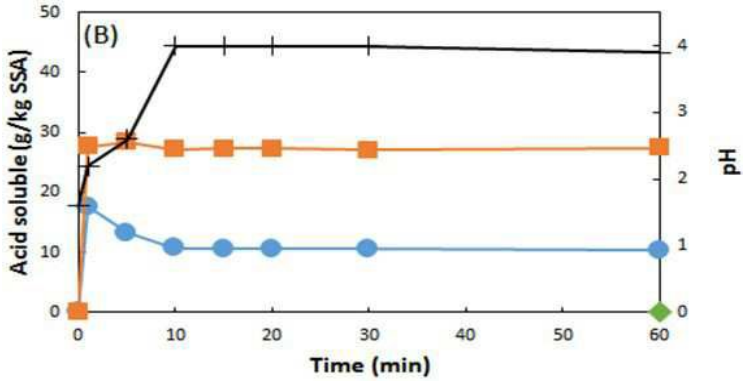
Ash (%)		Ca-P (%)							
Distilled Water	Citric acid	1N NaOH(1.67)		1N NaOH(3.34)		2N NaOH(1.67)		2N NaOH(3.34)	
		DW	Citric acid	DW	Citric acid	DW	Citric acid	DW	Citric acid
0.006	1.27	0	8.87	0	4.22	0.28	12.16	0	3.14

도면

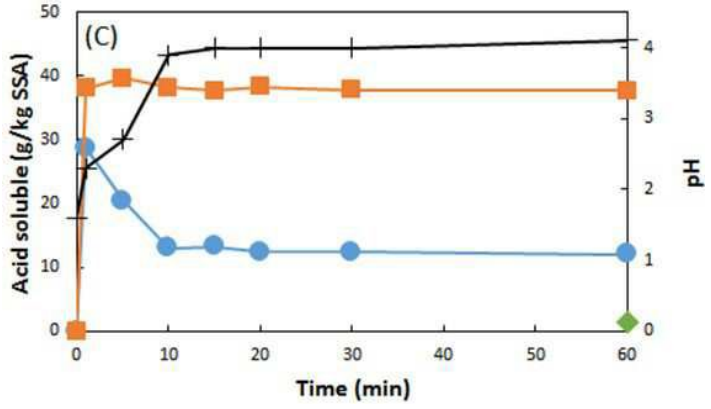
도면1a



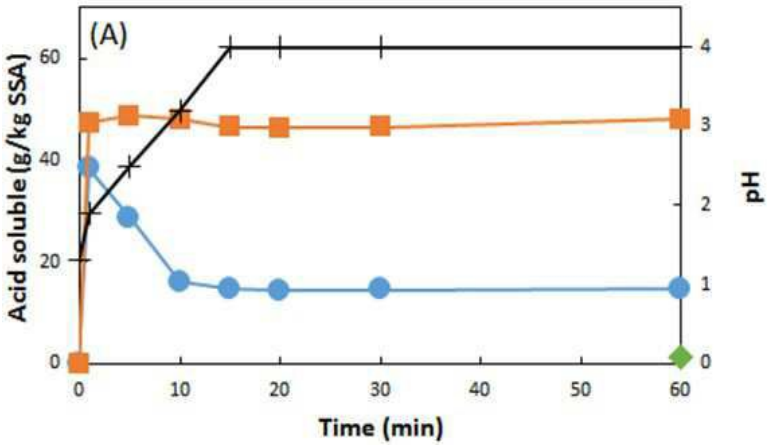
도면1b



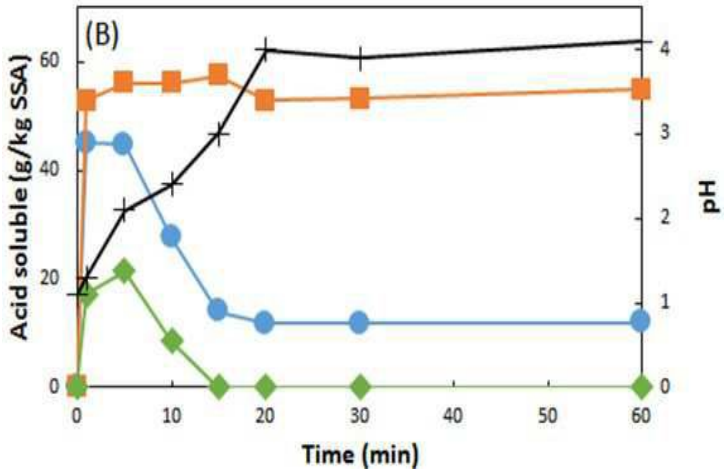
도면1c



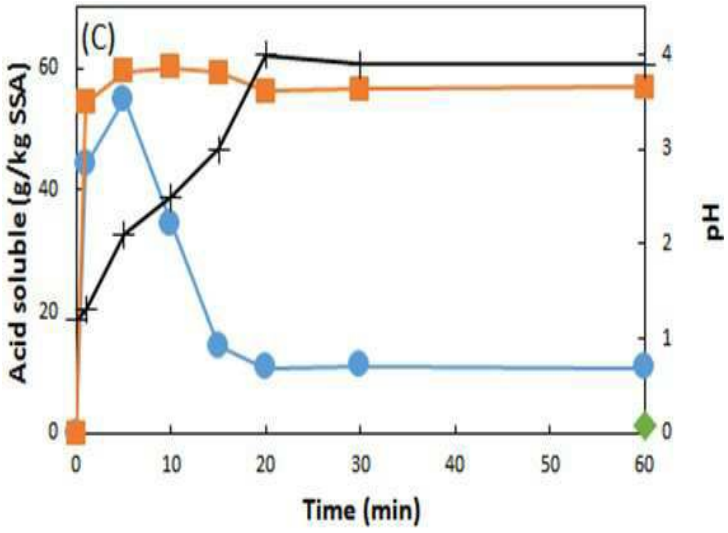
도면2a



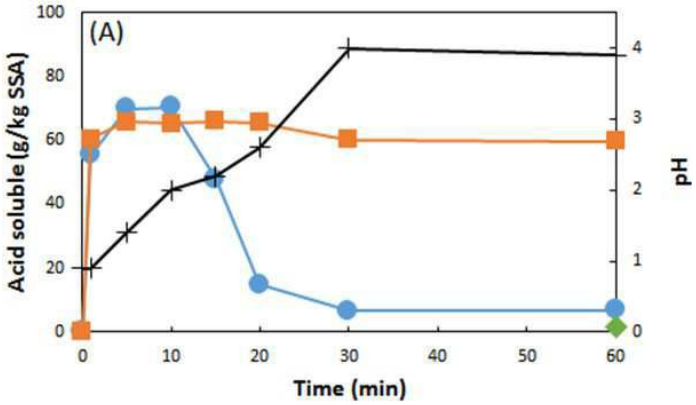
도면2b



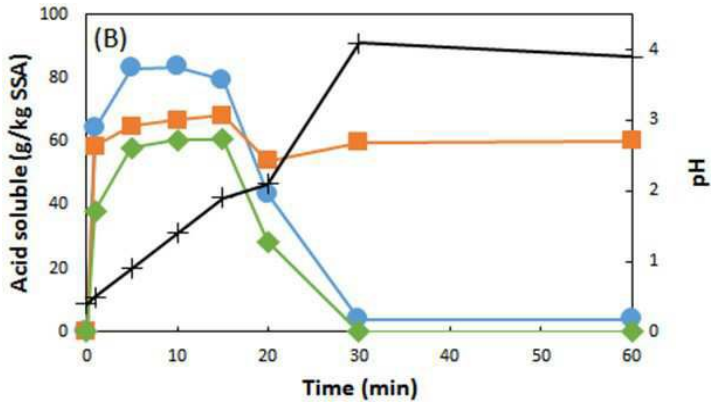
도면2c



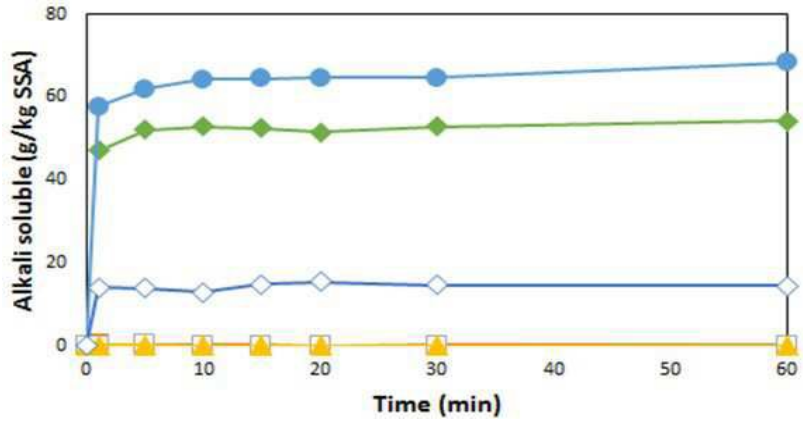
도면3a



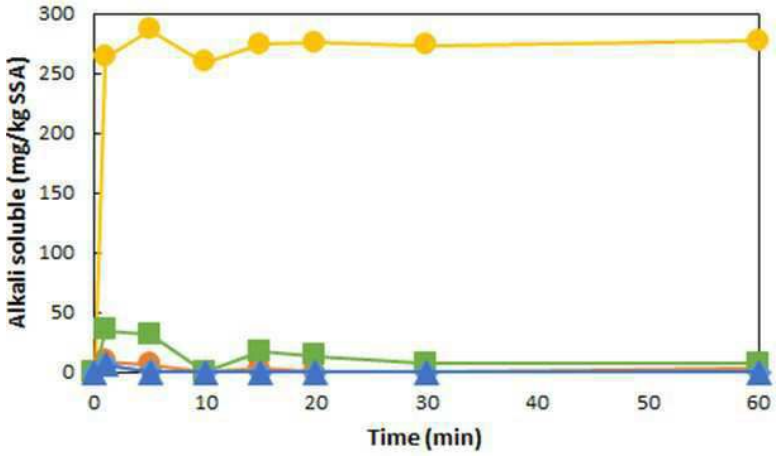
도면3b



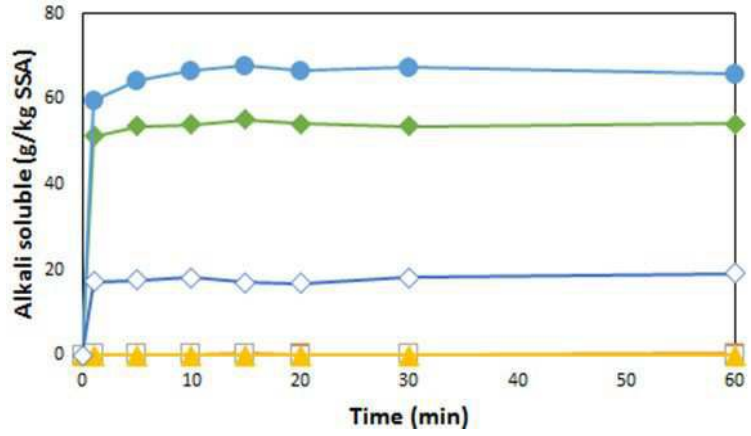
도면4



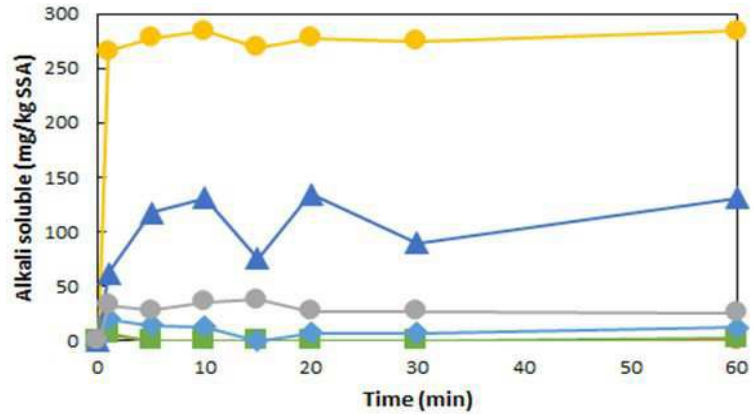
도면5


Alkali soluble (mg/kg SSA)
300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
60
Time (min)

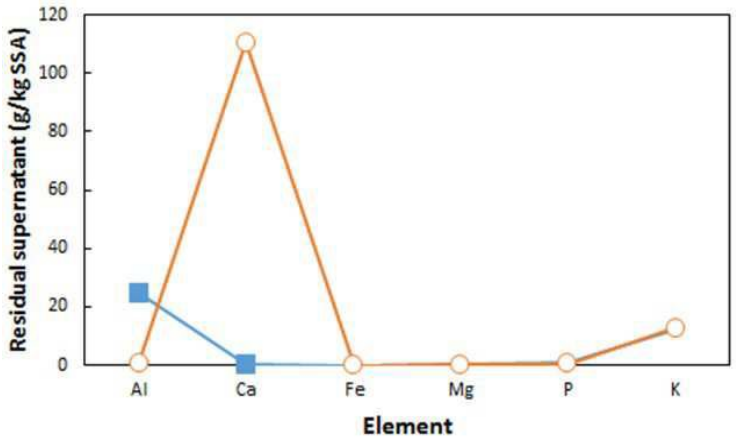
도면6


Alkali soluble (g/kg SSA)
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
Time (min)

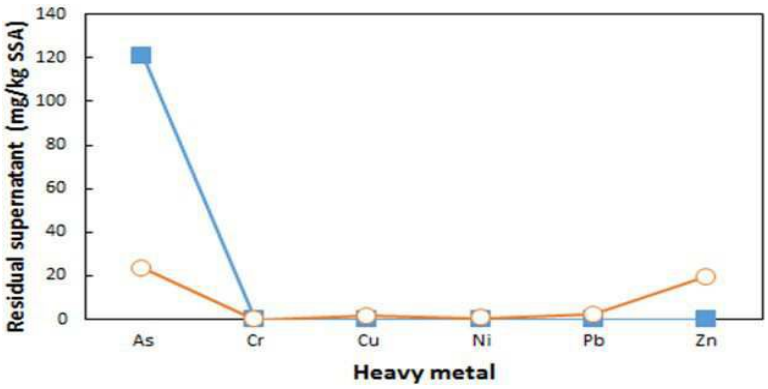
도면7


Alkali soluble (mg/kg SSA)
300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
60
Time (min)

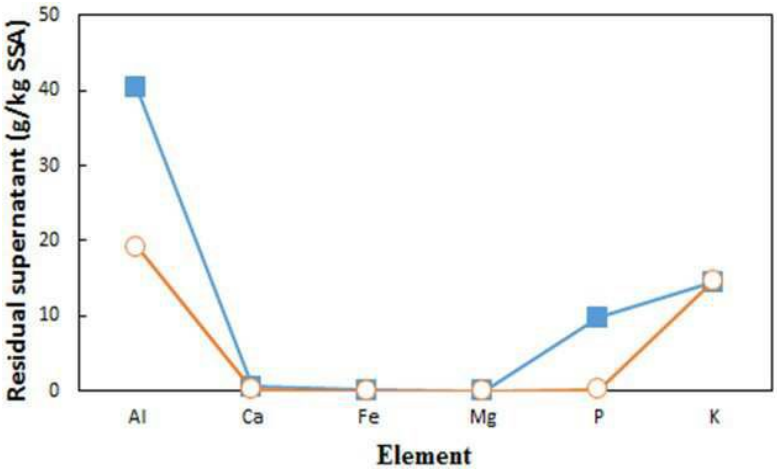
도면8a



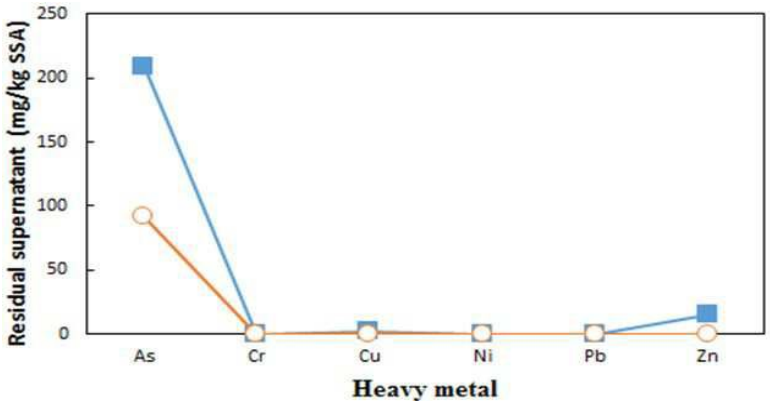
도면8b



도면9a



도면9b


Residual supernatant (mg/kg SSA)
250
200
150
100
50
0
As
Cr
Cu
Ni
Pb
Zn
Heavy metal