



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0149159
(43) 공개일자 2022년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 11/18 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
C02F 11/10 (2006.01) C02F 11/12 (2019.01)
C02F 101/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C02F 11/18 (2022.05)
B01J 20/3078 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0056426

(22) 출원일자 2021년04월30일

심사청구일자 2021년04월30일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

주식회사 대환기연

강원도 강릉시 주문진읍 농공단지길 28-21

(72) 발명자

김동진

강원도 춘천시 한림대학길 1

투안 판 트령

강원도 춘천시 한림대학길 1

조유나

강원도 강릉시 선수춘로 10, 609동 1804호(홍제동, 강릉미디어촌6단지아파트)

(74) 대리인

특허법인본

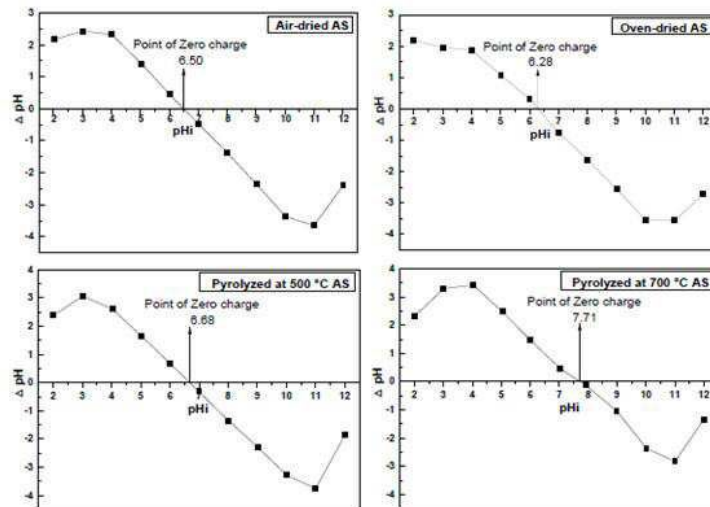
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폐수의 인 성분 제거제 및 이의 제조방법

(57) 요약

폐수의 인 성분 제거제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하여 제조된 폐수의 인 성분 제거제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/283 (2013.01)

C02F 1/5236 (2013.01)

C02F 11/10 (2013.01)

C02F 11/12 (2022.05)

C02F 2101/105 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323370
과제번호	LINCPLUS-2020-49
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	사회맞춤형산학협력선도대학육성(LINC+)
연구과제명	사회맞춤형산학협력선도대학(LINC+)육성(0.5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한림대학교 산학협력단
연구기간	2017.04.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하여 제조된, 폐수의 인 성분 제거제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열분해는 500 내지 700℃에서 수행되는 것인, 폐수의 인 성분 제거제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 건조는 공기건조 또는 오븐 건조 중 적어도 어느 하나인, 폐수의 인 성분 제거제.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 오븐 건조는 50 내지 150℃에서 수행되는 것인, 폐수의 인 성분 제거제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 응집슬러지는 건조 또는 열분해 전에 0.7 내지 1mm 크기로 전처리된 것인, 폐수의 인 성분 제거제.

청구항 6

정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 채취하여 0.7 내지 1mm 크기로 전처리 하는 단계; 및

상기 전처리된 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하는 단계;를 포함하는 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 건조는, 전처리된 응집 슬러지를 15 내지 20℃에서 36 내지 60시간 동안 방치하여 수분 함량이 10 내지 30%가 되도록 하는 것인, 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 건조는, 전처리된 응집 슬러지를 100 내지 110℃로 가열된 오븐에서 12 내지 36시간 동안 건조하는 것인, 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 열분해는 500 내지 700℃에서 10 내지 30℃/min의 가열 속도로 수행되는 것인, 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 열분해시 질소 가스를 100 내지 300 mL/min의 유량으로 공급하는 것인, 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 하나의 방법으로 제조된, 폐수의 인 성분 제거제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐수의 인 성분 제거제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하여 제조된 폐수의 인 성분 제거제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지표수를 이용한 수돗물 생산은 향후 지속적으로 증가할 것으로 예상되며 지표수를 사용하는 정수장에서는 막대한 양의 잔류 정수 슬러지가 생성될 것이다. 정수 슬러지는 사용된 응집제, 유기물 및 높은 금속 함량 (Fe, Al)과 중금속으로 인해 환경 문제를 야기한다. 적절하게 처리되지 않으면 장기적으로는 슬러지가 배출, 처분되는 토양 및 수역과 인근의 생물과 인간의 건강에도 해로운 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, Al과 Fe를 포함하는 정수 슬러지에서 *Daphnia similis*에 대한 슬러지 독성이 알려졌다. 급성 독성은 관찰되지 않았지만 두 종류의 슬러지에 장기간 노출되면 번식이 감소했으며 일부 사망을 초래하였다고 보고되었다. 또한 토양이나 지하수에 알루미늄(Al)의 존재는 식물의 성장을 방해하는 것으로 알려져 있으며 단량체 알루미늄(Al)은 일부 식물의 뿌리 성장 감소와 상관관계가 있다.

[0003] 또한 슬러지 처리는 정수장 운영 비용의 상당 부분을 차지한다. 따라서 정수 슬러지의 배출에 대한 엄격한 규제에 대비하여 효과적인 처리와 재사용, 재생을 동시에 충족할 수 있는 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 정수 슬러지는 유기물, 부유 고형물, 미생물 및 금속과 같은 오염 물질은 물론 수처리제에 포함된 Al, Fe, Ca, Cl, S와 같은 금속 등의 화학 성분을 포함한다. 지금까지 Al, Fe 기반 화학 물질은 정수 처리에 널리 사용되는 금속 응집제이고, 특히 알루미늄(Al)염은 고효율 저비용 특성으로 인해 많이 사용된다. 알루미늄(Al) 응집제에서 발생한 정수 슬러지에는 상당한 양의 알루미늄(Al)이 포함되어 있다. 알루미늄(Al) 슬러지 (또는 명반 슬러지 (alum sludge, AS))를 중금속, 인 (P), 불소에 대한 오염물 흡착제로 활용하기 위한 다양한 접근법이 연구되었으며, 폐수처리 응집제, 인공 습지의 기질, 토양 개선제, 벽돌 제조 대체물 등으로 연구되었으나, 여전히 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1295437
(특허문헌 0002) 한국등록특허 10-1788374

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 상기한 실정을 고려하여 종래 기술들에게 야기되는 여러가지 결점 및 문제점들을 해결하고자 하는 것으로서, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 다양한 열처리를 통해 유기물 등 불순물을 제거하고, 알루미늄이 풍부한 입자를 이용하여 폐수의 인(P) 성분을 흡착-응집을 통해 제거율을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 이용하여 인(P) 제거 중에 응집 슬러지에 함유된 오염 물질이 수용액으로 방출되는 위험을 감소시키고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른

과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하여 제조된, 폐수의 인 성분 제거가 제공된다.
- [0009] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열분해는 500 내지 700℃에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0010] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 건조는 공기건조 또는 오븐 건조 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0011] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 오븐 건조는 50 내지 150℃에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0012] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 응집슬러지는 건조 또는 열분해 전에 0.7 내지 1mm 크기로 전처리된 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 채취하여 0.7 내지 1mm 크기로 전처리 하는 단계 및 상기 전처리된 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하는 단계를 포함하는 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법이 제공된다.
- [0014] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 건조는, 전처리된 응집 슬러지를 15 내지 20℃에서 36 내지 60시간 동안 방치하여 수분 함량이 10 내지 30%가 되도록 하는 것일 수 있다.
- [0015] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 건조는, 전처리된 응집 슬러지를 100 내지 110℃로 가열된 오븐에서 12 내지 36 시간 동안 건조하는 것일 수 있다.
- [0016] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열분해는 500 내지 700℃에서 10 내지 30℃/min의 가열 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열분해시 질소 가스를 100 내지 300 mL/min의 유량으로 공급하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 어느 하나의 방법으로 제조된 폐수의 인 성분 제거제가 제공된다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 폐수의 인 성분 제거제는, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 고온 열처리(강열 또는 열분해)하여 남는 회분에 Al, Fe, Ca 등이 고농도로 농축되어 있어 이들 잔류물을 폐수처리장의 응집시설이나 반송 슬러지와 같이 생물반응조에 혼합하여 주입하여 폐수의 인 성분을 흡착이나 침전하여 제거할 수는 효과가 있다.
- [0021] 또한, 응집된 정수 슬러지를 건조 후 고온에서 열분해하면 슬러지에 포함된 유기물을 제거할 수 있어 인 제거 과정에서 슬러지의 유기물이 유출되어 물을 오염시키는 현상을 방지할 수 있고 정수 슬러지의 열처리 잔류물에 Al과 Fe, Ca의 함량이 높아지는 이점이 있으며, 이때, Al, Fe, Ca를 고온에서 연소하면 산화물이 생성되고 이는 인 응집 제거 성능을 약화시킬 수 있어 무산소 조건에서의 열분해가 더 유리한 이점이 있다.
- [0022] 한편, 슬러지 열처리 잔류물을 이용해 담체나 여재를 만드는 물질과 혼합하여 가공하더라도 Al과 Fe, Ca의 함량을 높게 유지할 수 있어 제작한 담체나 여재의 단위 부피 당, 또는 단위 질량 당 인 제거 용량이 커지게 되어 인 제거 성능이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 공기 건조, 오븐 건조, 500° C, 700° C 열분해 AS의 pH_{PZC}를 측정하여 도시한 그래프이다.
- 도 2는 전처리된 AS 중 pH_{PZC}가 가장 낮은 오븐 건조 AS를 사용하여 인산염 흡착능에 대한 pH의 영향을 조사하여 도시한 그래프이다.
- 도 3은 열분해된 AS와 건조된 AS의 폐수에서의 인산염 흡착을 비교한 그래프이다.
- 도 4는 흡착 시간에 따른 AS의 Al 함량 당 인산염 흡착량을 보여주는 그래프이다.

도 5는 흡착 등온선 실험을 통해 전처리된 AS의 인산염 흡착 특성을 조사한 그래프이다.

도 6은 A1 질량 당 인산염 흡착 측면을 도시한 그래프이다.

도 7 내지 도 9는 인산염 흡착 과정 중 AS에서의 A1 용해 및 COD 방출을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0025] 본 발명의 명세서 전체에 걸쳐서, 정수장에서 발생하는 응집 슬러지는 응집된 정수 슬러지, 명반 슬러지, alum sludge 또는 그의 약어 AS와 혼용하여 사용될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐수의 인 성분 제거제는 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하여 제조된 것일 수 있다.
- [0027] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열분해는 500 내지 700℃에서 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 500℃ 또는 700℃에서 수행될 수 있으며 상기 온도에서 슬러지가 열분해되는 경우 인산염 제거율이 향상된다.
- [0028] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따라 건조는 공기건조 또는 오븐 건조 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0029] 이때, 상기 오븐 건조는 50 내지 150℃에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 50 또는 105℃에서 수행될 수 있고, 상기 온도 범위를 만족하는 경우 폐수의 인 성분 제거 효율이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 응집 슬러지는 건조 또는 열분해 전에 0.7 내지 1mm 크기로 전처리될 수 있으며, 상기 전처리는 분쇄 후 체질하여 0.7 내지 1mm 크기 균일하게 하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐수의 인 성분 제거제의 제조방법은, 전처리 하는 단계(S10) 및 건조 또는 열분해 하는 단계(S20)를 포함한다.
- [0032] 상기 전처리 하는 단계(S10)는 정수장에서 발생하는 응집 슬러지를 채취하여 0.7 내지 1mm 크기로 균일하는 것일 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 건조 또는 열분해하는 단계(S20)는, 상기 전처리된 응집 슬러지를 건조 또는 열분해하는 단계이다.
- [0034] 이때, 상기 건조는, 전처리된 응집 슬러지를 15 내지 20℃에서 36 내지 60시간 동안 방치하여 수분 함량이 10 내지 30%가 되도록 하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 전처리된 응집 슬러지를 15 내지 20℃에서 48시간 동안 방치하여 수분 함량이 20%가 되도록 하는 것일 수 있으며 상기 범위를 만족하는 경우 폐수의 인 성분 제거 효율이 향상된다.
- [0035] 또한, 상기 건조는 전처리된 응집 슬러지를 100 내지 110℃로 가열된 오븐에서 12 내지 36시간 동안 건조하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 105℃에서 24 시간 동안 오븐에서 건조하는 것일 수 있다.
- [0036] 한편, 상기 열분해는 500 내지 700℃에서 10 내지 30℃/min의 가열 속도로 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 20℃/min의 가열 속도로 500 또는 700℃의 머플퍼니스에서 1 시간 동안 열분해하는 것일 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 열분해시 질소 가스를 100 내지 300 mL/min의 유량으로 공급할 수 있으며, 바람직하게는 200 mL/min의 유량으로 머플퍼니스에 공급할 수 있다.
- [0039] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하나 하기 실시예에 의해 본 발명이 제한되지 아니함은 자명하다.
- [0041] 정수 슬러지(alum sludge, AS) 열처리
- [0042] 정수장(WTP)의 슬러지 필터프레스에서 채취한 AS를 5° C의 밀폐 용기에 보관하여 바로 실험실로 이송하여 실험

에 사용하였다. 폐수에서 인산염 제거 효율을 조사하고 비교하기 위해 세 가지 다른 열처리 (105° C 오븐 건조, 500 및 700° C에서 열분해)와 공기 건조를 AS에 적용하여 비교하였다. 열처리 전에 AS 케이크를 분쇄하고 체질하여 0.7 ~ 1 mm의 크기로 균일하게 하였다. 공기 건조 AS의 경우 분쇄하여 체질된 AS를 48 시간 동안 실험실에 방치하였다 (온도 : 15-20° C). 공기 건조된 AS의 수분 함량은 20% 미만이었다. 오븐 건조를 위해 분쇄된 슬러지를 105°C에서 24 시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 열분해를 위해 오븐에서 건조된 슬러지는 20°C/min의 가열 속도로 500 및 700° C의 머플퍼니스에서 1 시간 동안 열분해하였다. 열분해 동안 산화를 방지하기 위해 N₂ 가스를 200 mL/min의 유량으로 머플퍼니스에 공급하였다. 모든 전처리된 AS는 표준체에 의해 0.7 ~ 1 mm의 입자 크기로 부드럽게 분쇄되고 사용 전 데시케이터에 보관하였다.

[0044] 화학 분석 방법

[0045] AS의 pH는 pH 미터로 측정하였고 AS cake에서 고정 및 휘발성 고체의 비율은 Standard Methods에 따라 측정하였다. 총인(T-P) 및 인산염인(PO₄³⁻)는 황산염 및 아스코르브산 방법으로 각각 측정하였다.

[0046] 고체 첨가 방법은 AS의 제로 전하점(pH_{PZC})을 결정하기 위해 채택되었다. 구체적으로, 0.1 g의 AS를 0.1 M HCl 및 NaOH를 첨가하여 2 내지 12 범위의 pH로 조정 한 100 mL 플라스크에서 25 mL의 0.1 M NaCl 용액과 혼합한 후 이들 플라스크를 25° C에서 48 시간 동안 진탕배양기에서 교반하였다. 마지막으로, ΔpH = 0에서 pH_{PZC}를 찾기 위해 최종 pH 값 (pH_f)과 초기 pH 값 (pH_i)의 빼기 (ΔpH)를 측정하여 pH_i에 대해 도시하였다. X선 형광 분광법(XRF)을 사용하여 AS의 원소 조성을 확인하였다. AS의 주요 금속 함량을 정량화하기 위해 각 전처리한 AS 1 g을 121° C에서 30 분 동안 오토클레이브하여 7N 질산 20 mL에서 분해한 후 0.45 μm PTFE 멤브레인 필터를 통해 여과한 뒤 유도결합플라즈마 광방출 스펙트럼 (ICP-OES)에 의해 원소를 분석하였다.

[0047] AS의 화학적 산소요구량 (COD)은 US-EPA 반응기 분해 방법으로 측정되었다. 기본적으로 모든 종류의 AS를 균질화하기 전에 미세하게 분쇄하고 각 AS 0.5 g을 교반하여 실온에서 24 시간 동안 50 mL 증류수와 혼합했다. 그 후, 각 혼합물 2.0 mL를 COD 분해 바이알에 첨가하고 반응기 (HS-R200, Humas, Korea)에서 2 시간 동안 150° C에서 가열한 뒤 실온으로 냉각시키고 분광 광도계 (HS-3300, Humas, Korea)로 측정하였다.

[0049] 전처리된 정수 슬러지(AS)에 의한 인산염 흡착

[0050] AS의 인산염 흡착에 대한 pH의 영향은 다양한 pH 4, 6, 7, 10에서 농도 범위가 30 ~ 500 mg/L 인 50 mL 인산염 (KH₂PO₄) 용액에 가장 낮은 pH_{PZC}를 가진 오븐 건조 AS 0.1 g을 첨가하여 250 rpm, 25° C에서 48 시간 동안 실험하여 조사하였다. AS 흡착의 pH 범위 4와 6은 AS의 pH_{PZC} 보다 낮고 흡착 pH 범위 7과 10은 pH_{PZC} 보다 높다. 인산염 흡착 동역학 실험에서 전처리된 AS 0.2 g을 pH 6의 100 mL의 인산염 용액 (31 mg P/L)과 혼합하여 실험하였다.

[0052] 정수장 알럼 슬러지(AS)의 특성과 화학성분

[0053] 표 1은 정수장에서 얻은 AS의 물리화학적 특성을 보여준다. 탈수된 AS의 수분함량은 약 80%이고, AS의 고정 고체(fixed solids) 함량(53.3%)은 휘발성 고체(volatile solids) (46.7%) 보다 약간 높으며 총인 (T-P) 함량은 0.1 g/kg 미만이다. XRF 분석에 따르면 Al이 가장 많은 원소이고 다음으로 C, Si, Fe, S 및 Mn도 소량 발견되었고 중금속(Ni, Cu, Zn, As)은 대부분 0.1 mg/kg 이하로 매우 낮다.

표 1

[0055]

매개변수	값	단위
pH	6.69 ±0.02	-
Total solids	187.79 ±0.95	g/kg AS
Volatile solids	46.7 ±0.05	%
Fixed solids	53.3 ±0.05	%

T-P	0.08 ±0.002	g/kg AS
As	0.09 ±0.001	mg/kg AS
Cr	0.01 ±0.00	mg/kg AS
Cu	0.07 ±0.001	mg/kg AS
Ni	0.01 ±0.00	mg/kg AS
Pb	0.11 ±0.002	mg/kg AS
Zn	0.04 ±0.001	mg/kg AS
Al ₂ O ₃	47.20	%
SiO ₂	19.10	%
Fe ₂ O ₃	2.10	%
MnO	0.46	%
CO ₂	24.60	%
SO ₃	3.91	%
Cl	0.80	%
P ₂ O ₅	0.37	%
K ₂ O	0.46	%
CaO	0.42	%
MgO	0.18	%
Na ₂ O	0.14	%

[0057] **인산염 흡착에 대한 pH의 영향**

[0058] 폐수에 존재하는 인은 대부분 인산염 형태로 존재하며 인산염은 표면에 양(+)전하를 띤 물질(알루미늄 수화물 등)에 흡착되거나 Al^{3+} , Fe^{3+} (또는 Fe^{2+}), Ca^{2+} 등의 양(+)이온과 결합하여 침전을 형성하여 제거된다. 본 발명에서 AS를 열처리 후 얻은 입자는 원하는 크기(직경 0.7~1 mm 정도)로 분쇄되어 폐수처리시설의 응집/혼화조나 슬러지 포기조에 주입하여 인을 흡착/결합 침전하여 제거한다.

[0059] 순표면 전하가 0인 pH(제로 전하점, pH_{PZC})은 수용액의 오염물질 흡착/응집을 위한 필수 특성이다. 용액의 pH가 상응하는 흡착제 표면의 pH_{PZC} 보다 낮으면 양전하를 띄고 높으면 음전하를 띤다. 공기 건조, 오븐 건조, 500° C, 700° C 열분해 AS의 pH_{PZC} 는 각각 6.50, 6.28, 6.68, 7.71이었다 (도 1). 700° C에서 열분해된 AS를 제외하고 건조된 AS 및 500° C에서 열분해된 AS는 유사한 pH_{PZC} 를 가졌다. 따라서 AS에 인산염 흡착을 향상시키기 위해서는 pH는 AS의 pH_{PZC} 보다 낮게 유지해야 하고 그런 관점에서 볼 때 700° C에서 열분해된 AS의 인산염 흡착능은 다른 AS보다 pH_{PZC} 가 높아 같은 pH에서 더 많은 인산염이 흡착된다.

[0060] 전처리된 AS 중 pH_{PZC} 가 가장 낮은 오븐 건조 AS를 사용하여 인산염 흡착능에 대한 pH의 영향을 조사한 결과 흡착능은 pH 7 ~ 10 보다 pH 4 ~ 6에서 유의하게 높았다(도 2). 인산염의 pK_a 는 이러한 결과를 잘 설명할 수 있다. 인산염은 대부분 pH 4 - 6 범위에서 $H_2PO_4^-$ 로 존재하며 pH가 6보다 높은 경우 HPO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 보다 더 쉽게 흡착된다. pH가 6에서 7로 증가함에 따라 인산염 흡착 능력은 급격히 감소하였다. 따라서 pH는 다른 요인보다 인산염 흡착에 더 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다.

[0062] **AS의 인산염 흡착 동역학**

[0063] 폐수에서의 인산염 흡착에서 열분해된 AS가 건조된 AS 보다 더 높은 흡착을 보여 주었다 (도 3). 또한 열분해된 AS에서도 700° C 처리한 것이 500° C 보다 더 우수한 흡착성능을 보였다. 공기 건조한 AS는 오븐 건조 AS 보다 더 많은 인산염을 흡착했다. 열분해 (500° C) 및 오븐 건조한 AS의 인산염 흡착은 12 시간 후 각각 9.50 및 3.70 mg P/g AS에서 포화되었다. 공기 건조 AS의 경우 12 시간 후 인산염 흡착이 더욱 증가하였으며, 48 시간에 흡착 능력이 5.52 mg P/g AS으로 두 배가 되었다. 처음 4 시간 동안 열분해 된 AS는 공기 건조 AS와 오븐 건조

AS보다 빠른 흡착 속도를 보였다.

[0064] 열분해 AS는 오븐 및 공기건조 AS에 비해 각각 2배, 3배 높은 인산염 흡착량을 보였다. 열분해된 AS의 높은 흡착 동역학 및 흡착 용량은 대부분 열분해 AS의 높은 Al 함량 때문으로 보인다. 열분해는 AS의 휘발성 유기물을 무기 탄소로 전환하거나 기화·액화시키는 반면 Al 등 금속은 그대로 잔류하여 AS의 Al 함량이 건조 AS에 비해 높다. 양(+)으로 하전된 알루미늄(산화물) 표면과 음(-)이온인 인산염 사이에는 강한 정전기적 인력이 작용한다.

[0066] 도 4는 흡착 시간에 따른 AS의 Al 함량 당 인산염 흡착량을 보여준다. 오븐 건조된 AS를 제외하고 열분해와 공기 건조된 AS는 유사한 인산염 흡착 특성을 나타냈다. 실험결과는 AS의 Al 함량이 인산염 흡착을 결정하는 가장 중요한 매개 변수 중 하나이고 Al이 AS에 분포하는 구조와 형태도 인산염 흡착에 영향을 미칠 수 있다는 것이다. 공기 건조된 AS는 55.21 mg P/g Al의 흡착 능력을 가지고 있는 반면, 오븐 건조된 AS는 공기 건조된 AS의 절반 미만인 22.35 mg P/g Al을 가졌다.

[0067] 인산염 흡착 전후 ICP-OES 분석 결과는 4개의 전처리된 AS의 Al 함량이 각각 126.1, 164.6, 249.2 및 280.9 mg Al/g AS로 공기 건조 AS, 오븐 건조 AS, 500 및 700° C에서 열분해된 AS 순으로 증가했음을 보여준다. 공기 건조된 AS는 55.21 mg P/g Al의 가장 높은 인산염 흡착 능력을 얻었다(도 4). 한편, 오븐 건조 AS, 500° C와 700° C에서 열분해한 AS의 인산염 흡착능은 48 시간 후 각각 22.35, 37.42 및 43.77 mg P/g Al으로 Al 함량에 정비례 하였다. 공기 건조 AS에 대한 인산염 흡착은 직접적인 Al 결합이나 반응 메커니즘 보다는 위에서 언급한 기공 및 표면의 확산과 같은 다른 과정에 의한 영향이라고 사료된다.

[0069] AS의 인산염 흡착 등온선

[0070] 흡착 등온선 실험을 통해 전처리된 AS의 인산염 흡착 특성을 조사하였다. 오븐 건조된 AS의 최대 등온 흡착량이 15.06 mg P/g AS인 것에 반해 열분해된 AS와 공기 건조된 AS의 최대 인산염 흡착량은 30.83 ~ 34.53 mg P/g AS에서 비슷한 값을 보였다(도 5). 오븐 건조된 AS는 다른 전처리 AS 보다 훨씬 낮은 인산염 흡착량을 나타냈다. Al 질량 당 인산염 흡착 측면에서는 공기 건조 AS가 가장 높은 P 흡착량을 나타냈다(도 6). kL 값의 측면에서 볼 때 인산염의 흡착 친화도는 700°C에서 열분해된 AS가 가장 높았고 그 다음으로 500°C AS, 공기 건조 AS, 오븐 건조 AS가 그 뒤를 이었다. 흡착 동역학 및 등온선 결과에서 700°C에서 열분해된 AS가 인산염 제거에 가장 좋은 성능을 나타냈다.

[0072] 인산염 흡착 과정 중 AS에서의 Al 용해 및 COD 방출

[0073] 흡착제로서 폐수 처리에 AS 사용시 AS에 함유된 오염 물질(특히 Al 및 COD)의 배출을 평가하고자 인산염 용액(1 mM) 흡착 조건에서의 Al 및 COD 방출을 조사하였다. 4 개의 전처리된 AS는 모두 0.2% (2 mg Al/g Al) 미만의 Al 용해율을 나타냈다(도 7). 인산염 용액에서 오븐 건조 및 공기 건조 AS는 각각 0.04 및 0.05%의 Al 용해율을 보였으며 이는 열분해된 AS보다 훨씬 낮은 것이다. 공기 건조 및 오븐 건조 AS의 높은 유기물 함량은 알루미늄에 강한 인력을 형성하여 Al 용해를 저해하는 것으로 보인다. 또한 공기 건조된 AS에서 Al 용해가 인산염 용액(pH 4 - 7)에서 낮고 산성 또는 알칼리성 조건에서 더 잘 용해된다. 일반적으로 Al은 알루미늄의 양쪽성으로 인해 산성 또는 알칼리성 조건에서 강하게 용해되는 것으로 알려져 있다. AS의 열분해 온도의 영향을 고려할 때 700° C는 500° C보다 용해가 적다. 요약하면, AS에서 Al 용해는 건조된 AS에서 매우 낮았다.

[0074] 공기 건조 및 오븐 건조 AS의 COD 함량은 143 및 204 mg/g AS이었고, 열분해 AS의 COD 함량은 g 당 15 mg 미만이다(도 8). 그러나 AS의 COD 방출비율(%)은 COD 함량과 달리 공기 건조된 AS는 가장 적은 COD 방출비율(%)을 보였고, 700° C에서 열분해된 AS, 오븐에서 건조된 AS, 500° C에서 열분해된 AS 순서로 방출 비율이 증가하였다(도 7). 그러나 방출된 COD의 양(mg/g AS)은 700° C에서 열분해된 AS가 가장 낮았고, 이어서 500° C, 공기 건조 및 오븐 건조 AS의 순서였다(도 9). P 흡착 후 공기 건조된 AS보다 오븐 건조된 AS에서 훨씬 더 많은 COD가 방출되었다. 열분해된 AS는 COD의 함량이 낮아 이것의 COD 방출은 1 mg COD/g AS 미만으로 낮았다. Al(알루미늄)의 경우는 AS g 당 최대 0.5 mg 이하로 방출되어 크게 문제가 되는 수준이 아니었다.

[0075] AS 열분해 과정에서의 COD 감소는 오염 물질 방출 위험을 줄이는 데 상당한 도움이 되었고, 열분해된 AS는 공기

건조 및 오븐 건조 AS에 비해 인산염 흡착제로 사용하기에 더욱 적합함을 알 수 있다.

[0076] 한편, 수의 인산염 제거에 이용하기 위해 AS를 공기 건조, 50 및 105° C 오븐 건조 등의 방법으로 전처리하고 나서 AS를 분쇄하여 입자 크기 0.063 mm 이하, 0.1~0.3 mm, 0.15~0.6 mm, 1.25 ~ 1.65 mm 등으로 인 제거 실험을 한 결과 AS의 입자 크기가 작을수록 P 흡착량과 흡착 속도는 더 높아진다. AS의 입자 크기는 P의 입자 내 확산 및 흡착과 직접적으로 관련되고 있다. 그러나 P 흡착한 Al 입자의 침전속도를 고려할 때 입자의 크기가 클수록 침전속도가 커지므로 특성이 있으므로 P 제거를 위한 최적의 AS 크기는 대략 0.7~1 mm 정도가 적절하다고 판단된다.

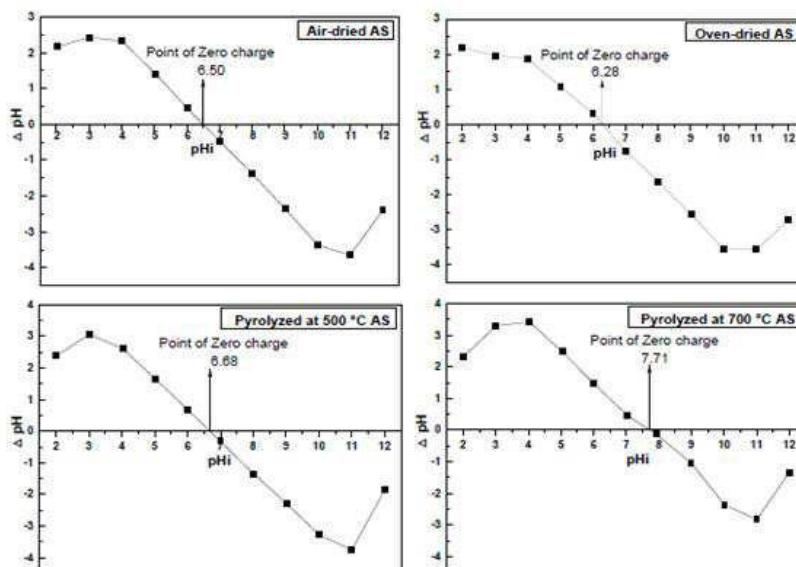
[0077] 인산염 제거 효율은 AS의 전처리 방법에 따라 달라진다. AS 구조가 무정형에서 결정질로 변하는 것을 최소화하고 흡착 가능한 최대 수산화물 표면 부위(hydroxide active sites)를 확보하기 위해서는 시료 채취 직후 105° C 오븐에서 AS를 건조하는 것이 유리하다. 그러나 다른 연구에서는 동일한 pH 4에서 공기 건조된 AS(25 및 31.9 mg P/g AS)가 105 및 103° C에서 오븐 건조된 AS(1.11 및 4.86 mg P/g AS)에 비해 훨씬 더 높은 P 흡착을 보인다. 또한 P 제거 과정에서 AS에서 Al을 포함한 COD 같은 유기 오염 물질과 금속의 방출에 대한 위험 평가는 아직까지 알려지지 않았다.

[0078] 최근 하소(calcination)된 AS를 적용하여 수질 오염물질인 메틸렌 블루 및 비소 (V)를 제거한 결과 700° C에서 하소된 AS는 68.97 mg/g AS의 최대 메틸렌 블루 흡착, 300° C에서 하소된 AS는 53.15 mg/g AS의 비소 (V) 흡착을 나타냈다. AS의 건조 및 하소 외에도 열분해는 대부분의 유기 오염물질과 휘발성 불순물을 제거하여 AS에 Al이 풍부하게 한다. 열분해에 의한 AS의 전처리는 Al을 농축하고 유기물을 제거하며 용액에서 P 흡착을 위해 Al에서 더 많은 양전하(positive charge) 흡착 부위를 제공하고 유기물질에 의한 약한 음전하(negative charge) 부위를 제공하므로 P 제거에 유리하다.

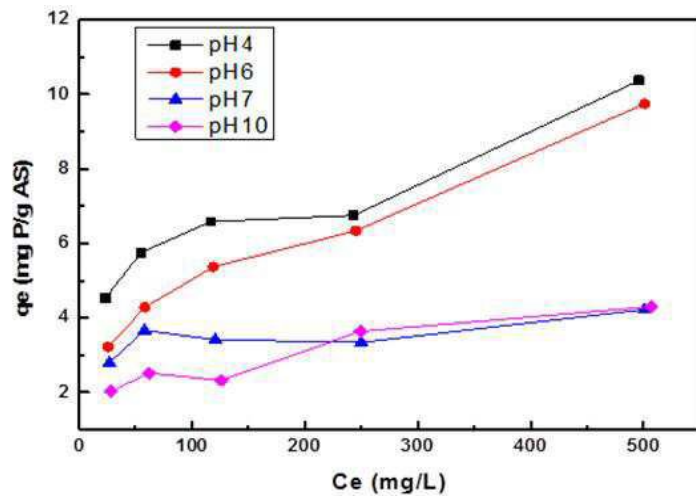
[0079] 또한, 정수장에서 발생한 Alum 슬러지를 건조, 열분해하여 폐수에서 인산염 제거에 이용하고 그 제거 특성을 조사하였다. AS의 pH_{pzc} 결과는 열분해된 AS가 건조된 AS보다 인산염의 흡착에 더 효과적임을 보여주었다. 인산염 흡착에 대한 동역학 분석에서 인산염 제거속도는 700° C와 500° C에서 열분해된 AS, 공기 건조 및 오븐 건조 AS 순으로 빠르다. 인산염 흡착은 AS의 Al 함량과 직접적인 관계가 있다. 인산염의 동역학적 흡착 모델링 결과, 의사 2차(pseudo second order) 모델이 가장 적합한 모델이라는 사실로부터 화학 흡착이 인산염 제거의 주요 메커니즘임을 보였다. 인산염의 흡착 등온선은 결과로부터 열분해된 AS 및 공기 건조된 AS가 30.83 ~ 34.53 mg P/g AS의 흡착 용량을 보여주었다. AS에서의 Al 용해는 모든 샘플에서 2 mg/g Al 미만으로 미미했으나 COD 방출은 건조된 AS에서 최대 8.0 mg COD/g AS, 열분해된 AS는 1 mg COD/g AS 미만으로 방출되었다. 전반적으로 700° C에서 열분해된 AS가 폐수에서 인산염 제거에 가장 효과적이었다.

도면

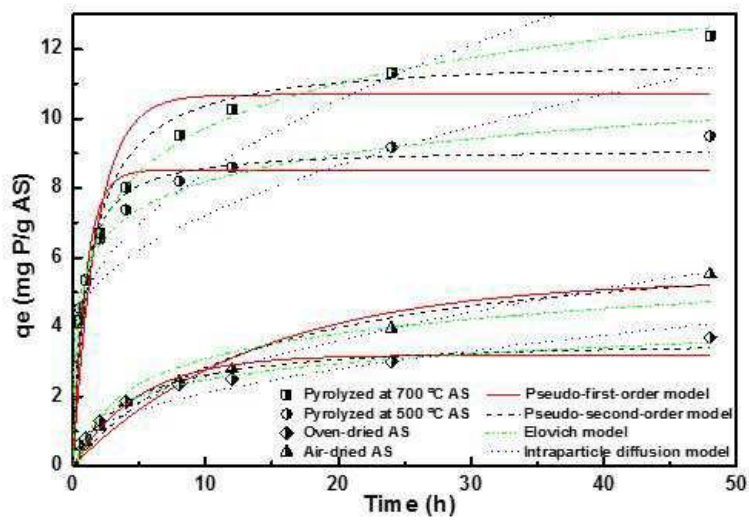
도면1



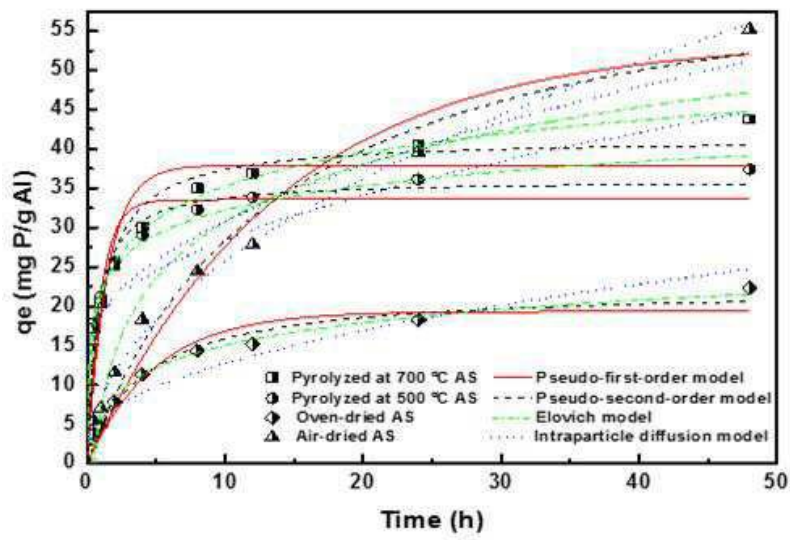
도면2



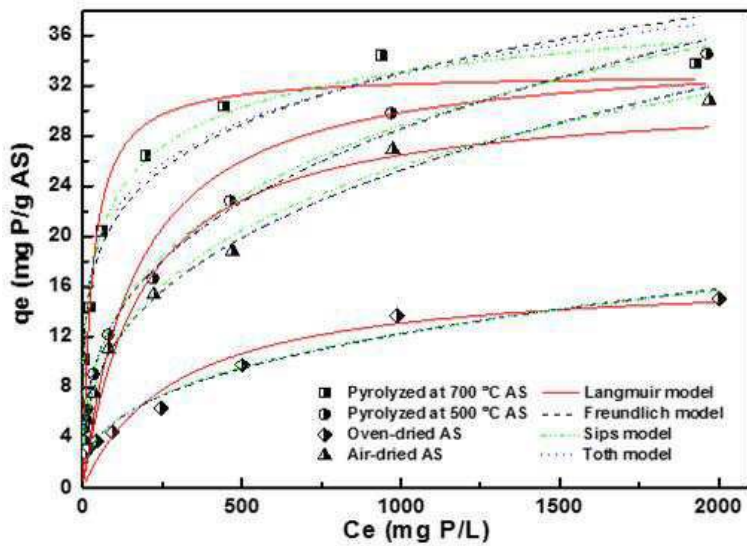
도면3



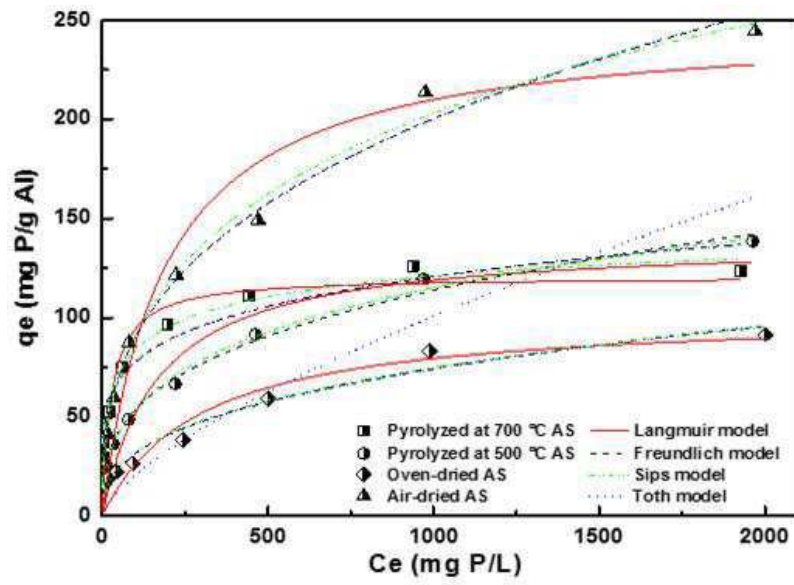
도면4



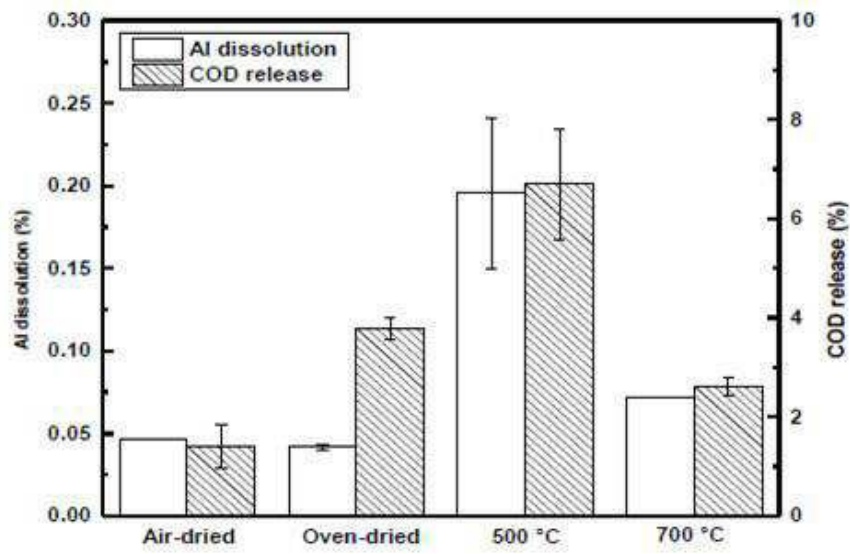
도면5



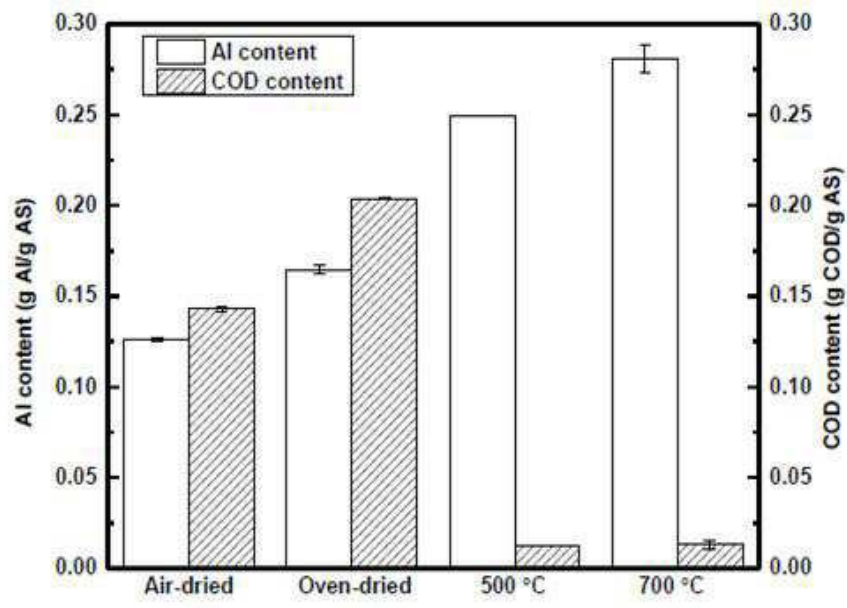
도면6



도면7



도면8



도면9

