



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106539
(43) 공개일자 2017년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 11/14 (2006.01) B01F 1/00 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C02F 11/14 (2013.01)
B01F 1/0005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0028814

(22) 출원일자 2016년03월10일

심사청구일자 2016년03월10일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

(72) 발명자

김동진

강원도 춘천시 퇴계로 220-20 307동 403호 (석사동, 현대3차아파트)

투르 우메르 알리

강원 춘천시 봉의산길22번길 29, 한림대학교 환경생명공학과

(74) 대리인

강성혜

전체 청구항 수 : 총 3 항

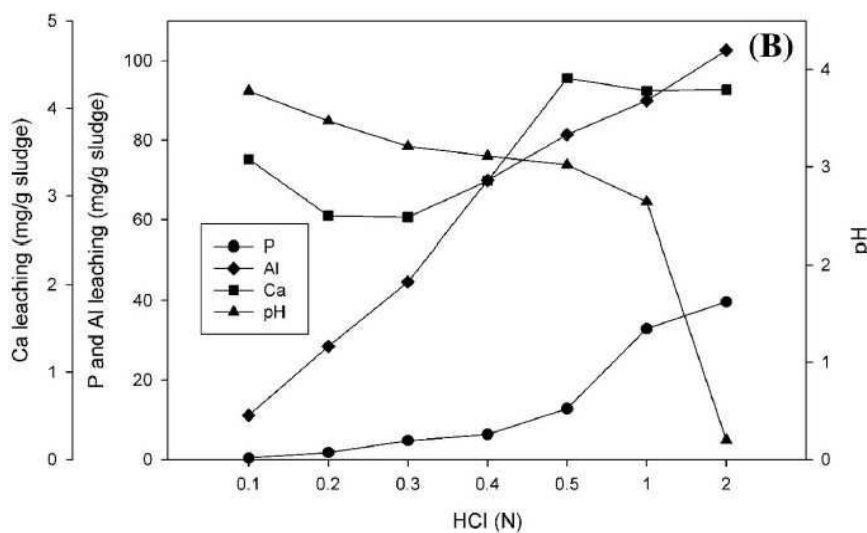
(54) 발명의 명칭 PAC 처리 폐수 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법

(57) 요약

해결하려는 과제: 폐수 슬러지로부터 효율적인 방법으로 인 회수율을 높이려는 것.

해결수단: 산 및/또는 알칼리를 이용하여 PAC (polyaluminium chlorides) 처리된 폐수 슬러지로부터 인을 침출하는 효과적인 방법을 발명하였다. 슬러지 분석 결과, NAIP가 총인의 90.9%였고, AP는 3.7%였다. 1N NaOH 또는 2N HCl로 두 시간 처리한 후 각각 총인의 80.5% 및 77.9%가 침출된 반면, 슬러지 용해율은 각각 72.7% 및 75.6%였다. HCl과 NaOH의 동역학 연구 결과, 인 분리의 속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.50 및 0.35min^{-1} 이었고, PAC 처리 슬러지의 용해속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.47×10^{-2} 및 $0.15 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다. NaOH 처리 이후 HCl로 추출하는 경우 (NaOH/HCl), 인 분리는 총인의 91.7%에 달하였다.

대표도 - 도3b



(52) CPC특허분류

C02F 1/5245 (2013.01)

C02F 1/66 (2013.01)

B01F 2215/0052 (2013.01)

C02F 2101/105 (2013.01)

C02F 2303/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01060589

부처명 교육부

연구관리전문기관 연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

응집제로서 PAC (polyaluminium chlorides) 처리된 하폐수 슬러지에 0.5~1N NaOH를 처리한 후, 강산을 처리하여 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 강산은 1.5~2N HCl임을 특징으로 하는 PAC 처리 하폐수 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 NaOH 처리 시간 및 상기 강산 처리 시간은 각각 1시간 30분 내지 3시간임을 특징으로 하는 PAC 처리 하폐수 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 응집제로서 PAC를 처리한 하폐수의 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 인광석 저장량은 60~80년이면 고갈될 것으로 예상된다 (Hong et al., 2005; Rittmann et al., 2011). 인 (Phosphorus)은 대체 불가능한 자원이고, 인광석 광산은 지역적으로 소수의 국가에만 한정되어 있다. 그러므로, 인광석 소비를 줄이기 위해서는 폐수로부터 지속 가능한 인 회수 기술을 정립하는 것이 필요하다.

[0003] 다량의 인이 비료로 농토에 뿌려지며 이는 물에 흘러들어가 부영양화 및 환경 문제를 일으키고 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 폐수처리장에서는 방류수 중의 인을 저감하기 위하여 생물학적 및 화학적 방법들을 널리 이용하고 있다. 생물 슬러지는 인의 생물학적 이용도 (bioavailability)가 높으며, 인 회수에 대해 광범위하게 연구되어 왔다 (O' Connor et al., 2004; Usman et al., 2012). 그러나, 화학 슬러지 내의 인은 대부분 생물학적 이용도가 낮고 인 회수에 걸림돌이 된다. 그러나, 하폐수 방류수에서 엄격한 인 규제는 화학적인 인 처리 공정을 도입하도록 유도하였으며 이에 따라 화학 슬러지 발생량은 현저히 증가하고 있으며, 화학 슬러지로부터의 적합한 인 회수기술의 개발이 필요하다.

[0004] 통상의 폐수처리장에서는 Al^{3+} 또는 Fe^{3+} 에 기반한 염 즉, $Al_2(SO_4)_3$ (alum), PAC (polyaluminum chlorides) 및 $FeCl_3$ 등이 인 제거에 널리 이용되고 있다. PAC는 $((Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)})_x)$ 와 같은 폴리머 구조를 가지며, 알칼리도 소비량이 낮고 슬러지 내의 금속 함량이 적어 알룸보다 더 선호되는 응집제이다 (Gebbie, 2001). 뿐만 아니라, PAC는 알룸보다 더 크고 강한 플록을 형성하여 흡착에 필요한 공간을 더 많이 제공한다 (Gregory and Dupon, 2001). Kim et al. (2002) 또한 PAC가 PAC 내 이온 상태의 Al로 인한 침전 및 흡착 기작에 의하여 인과 입자성 물질을 제거할 수 있음을 밝혔다.

[0005] 인 함량이 높은 슬러지를 폐기하면 인이 손실되므로, 슬러지는 인 회수를 위해 적합한 방법으로 처리되어야 한

다. 슬러지로부터 인을 회수하기 위하여 저압 습식 산화/나노여과 (Blocher et al., 2012) 및 습식 화학적 추출/열화학적 방법과 같은 하이브리드 공정들이 시험된 바 있다 (Gorazda et al., 2013). 습식 화학 추출법은 산 및 알칼리 침출에 기초한 방법이다. 산 침출법의 주요 특징은 인과 결합한 Ca와 Al (Ca-P, Al-P)과 같은 중금속을 용해하는 반면, Fe-P는 거의 용해하지 않는다는 점이다 (Petzet et al., 2012). 중금속은 회수한 인에서는 바람직하지 않고 비료로 사용할 때는 엄격하게 규제된다. 반면, 알칼리 침출은 인과 결합한 양쪽성 Al과 Fe를 용해하지만 Ca-P와 중금속은 용해하지 않는다 (Levlin, 2005; Petzet et al., 2012).

[0006] 산 및 알칼리로 슬러지의 인을 침출하는 효율은 슬러지의 구성, 추출물질의 타입과 농도, pH 및 처리시간과 같은 몇 가지 요소에 따라 달라진다 (Gorazda et al., 2013). 인 침출에 다양한 산이 이용되어 왔는데, H₂SO₄ (Franz, 2008), HCl (Schaum et al., 2007), HNO₃ (Sano et al., 2012), 구연산과 옥살산 (Biswas et al., 2009) 등인 반면, 알칼리 처리에는 NaOH만 이용되었다 (Levlin, 2007; Sano et al., 2012).

[0007] 인은 수용액에서 주로 인산염 (phosphates)으로 존재하며, Ca, Al 및 Fe와 같은 금속과 결합한다. 이와 같은 금속과 결합한 인 (Me-P)은 추출물질에 따라 용해도가 달라지기 때문에 단일 추출물질 (산 또는 알칼리)만으로 완전히 용해될 수 없다 (Wang et al., 2013). Ca-P 및 Fe-P는 산에서 쉽게 용해되는 반면, Al-P는 산과 알칼리에 서 같은 정도로 용해된다 (Sano et al., 2012; Schaum et al., 2007). 따라서, 대부분의 Me-P를 용해하기 위해서는 산과 알칼리에 의한 순차적 추출이 필요하다 (Levlin, 2005; Petzet et al., 2011). 문헌 조사결과 폐수 화학 슬러지에서 인 회수를 수행한 연구는 거의 없었다 (Sano et al., 2012; Takiguchi et al., 2007). 나아가, PAC 처리 슬러지가 차지하는 비율이 현저히 높음에도 불구하고 PAC 처리 슬러지에서 인을 회수하는 연구는 보고된 바가 없었다. 뿐만 아니라, 대부분의 선행 연구들은 슬러지로부터 인을 분리하는 것에만 초점을 맞추고 슬러지의 용해에 대해서는 관심을 기울이지 않았다. 슬러지는 통상 매립하는데, 지속적으로 슬러지를 매립할 장소가 감소하고 있다 (Adam et al., 2009). 이러한 문제를 해결하기 위하여 슬러지 폐기 전 슬러지 감량이 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., Simon, F.G., 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Manage.* 29, 1122-1128.
- (비특허문헌 0002) Andersen, K.J., Kisser, M.I., 2004. Digestion of Solid Matrices-Desk study Horizontal. Eurofins A/A, Denmark.
- (비특허문헌 0003) Apha, A., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.
- (비특허문헌 0004) Biswas, B.K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H., 2009. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *J. Environ. Sci. (China)* 21, 1753-1760.
- (비특허문헌 0005) Blocher, C., Niewersch, C., Melin, T., 2012. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Res.* 46, 2009-2019.
- (비특허문헌 0006) Franz, M., 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Manage.* 28, 1809-1818.
- (비특허문헌 0007) Gebbie, P., 2001. Using polyaluminium coagulants in water treatment. In: Proc. 64th AWIEO Conference.
- (비특허문헌 0008) Gorazda, K., Wzorek, Z., Tarko, B., Nowak, A.K., Kulczycka, J., Henclik, A., 2013. Phosphorus cycle - possibilities for its rebuilding. *Acta Biochim. Pol.* 60, 725-730.
- (비특허문헌 0009) Gregory, J., Dupon, V., 2001. Properties of flocs produced by water treatment coagulants. *Water Sci. Technol.* 44, 231-236.
- (비특허문헌 0010) Hong, K.J., Tarutani, N., Shinya, Y., Kajiuchi, T., 2005. Study on the recovery of phosphorus from waste-activated sludge incinerator ash. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard.*

Subst. Environ. Eng. 40, 617-631.

(비특허문헌 0011) Kim, G., Kim, J., Moon, H.-S., Chon, C.-M., Ahn, J., 2002. Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solutions. *Chem. Speciation Bioavailability* 14, 67-73.

(비특허문헌 0012) Levlin, E., 2005. Phosphorus recovery from sewage sludge-two-step leaching process with acid and base. In: *Proceedings of Polish.Swedish Seminars: Integration and Optimisation of Urban Sanitation Systems: Cracow, March 17-18.*

(비특허문헌 0013) Levlin, E., 2007. Phosphorus recovery with acid and base from inorganic sewage sludge residues. *Water Pract. Technol.* 2.

(비특허문헌 0014) O' Connor, G.A., Sarkar, D., Brinton, S.R., Elliott, H.A., Martin, F.G., 2004. Phytoavailability of biosolids phosphorus. *J. Environ. Qual.* 33, 703-712.

(비특허문헌 0015) Ottosen, L.M., Kirkelund, G.M., Jensen, P.E., 2013. Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere* 91, 963-969.

(비특허문헌 0016) Petzet, S., Peplinski, B., Bodkhe, S.Y., Cornel, P., 2011. Recovery of phosphorus and aluminium from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process (SESAL-Phos-recovery process). *Water Sci. Technol.* 64, 693-699.

(비특허문헌 0017) Petzet, S., Peplinski, B., Cornel, P., 2012. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Res.* 46, 3769-3780.

(비특허문헌 0018) Rittmann, B.E., Mayer, B., Westerhoff, P., Edwards, M., 2011. Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere* 84, 846-853.

(비특허문헌 0019) Ruban, V., Lopez-Sanchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, P., 1999. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *J. Environ. Monit.* 1, 51-56.

(비특허문헌 0020) Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.Q., Inamori, Y., 2012. Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere* 89, 1243-1247.

(비특허문헌 0021) Schaum, C., Cornel, P., Jardin, N., 2007. Phosphorus recovery from sewage sludge ash.a wet chemical approach. In: *Proceeding of the IWA Conference on Biosolids, Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy*, pp. 24-27.

(비특허문헌 0022) Stark, K., Plaza, E., Hultman, B., 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere* 62, 827-832.

(비특허문헌 0023) Takiguchi, N., Kishino, M., Kuroda, A., Kato, J., Ohtake, H., 2007. Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 98, 2533-2537.

(비특허문헌 0024) Usman, K., Khan, S., Ghulam, S., Khan, M.U., Khan, N., Khan, M.A., Khalil, S.K., 2012. Sewage sludge: an important biological resource for sustainable agriculture and its environmental implications. *Am. J. Plant Sci.* 3, 1708-1721.

(비특허문헌 0025) Wang, C., Zhang, Y., Li, H., Morrison, R.J., 2013. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. *Limnology* 14, 147-157.

(비특허문헌 0026) Xu, Y., Hu, H., Liu, J., Luo, J., Qian, G., Wang, A., 2015. pH dependent phosphorus release from waste activated sludge: contributions of phosphorus speciation. *Chem. Eng. J.* 267, 260-265.

(비특허문헌 0027) Yang, Y., Zhao, Y., Babatunde, A., Wang, L., Ren, Y., Han, Y., 2006. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Sep. Purif. Technol.*

51, 193-200.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 PAC 처리 슬러지로부터 산과 알칼리를 이용하여 인의 효과적인 배출 및 회수방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명자들은 산 및/또는 알칼리를 이용하여 PAC (polyaluminium chlorides) 처리된 폐수 슬러지로부터 인을 침출하는 효과적인 방법을 발명하였다. PAC 처리 슬러지의 인 분석 결과, NAIP (Non-apatite inorganic phosphorus)가 총인의 90.9%였고, AP (apatite phosphorus)는 3.7%였다. 1N NaOH 또는 2N HCl로 두 시간 처리한 후 각각 총인의 80.5% 및 77.9%가 침출된 반면, 슬러지 용해율은 각각 72.7% 및 75.6%였다. HCl과 NaOH의 동역학 연구 결과, 인 분리의 속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.50 및 0.35min^{-1} 이었고, PAC 처리 슬러지의 용해속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.47×10^{-2} 및 $0.15 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다. NaOH 처리 이후 HCl로 추출하는 경우 (NaOH/HCl), 인 분리는 총인의 91.7%에 달하였다.

[0011] 본 발명은 응집제로서 PAC (polyaluminium chlorides) 처리된 하폐수 슬러지에 0.5~1N NaOH를 처리한 후, 강산을 처리하여 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법에 관한 것이다. 강산은 특별한 제한은 없으며, 질산, 황산, 염산 등을 이용한다. NaOH는 0.5~1N 범위 내에서 인 제거 및 슬러지 용해에 효과적이며, 농도가 너무 낮으면 인 제거 효과와 슬러지 용해 효과가 크지 않다. 1N을 넘는 경우에도 인 제거 효과가 저하된다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 강산이 1.5~2N HCl임을 특징으로 하는 PAC 처리 하폐수 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법에 관한 것이다. HCl 농도가 1.5N 미만이거나 2N을 초과하는 경우에는 인 제거 효과가 크지 않다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 NaOH 처리 시간 및 상기 강산 처리 시간은 각각 1시간 30분 내지 3시간임을 특징으로 하는 PAC 처리 하폐수 슬러지에서 인을 회수하고 슬러지를 용해하는 방법에 관한 것이다. 알칼리 처리 시간이나 강산 처리 시간이 너무 짧으면 인을 충분히 제거하지 못하며, 슬러지도 충분히 용해되지 않는다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 순차적 습식 화학물질 처리방법을 이용하면, 하폐수 슬러지 내의 인은 최대 91.7%까지 분리할 수 있다.

[0015] 뿐만 아니라, 본 발명의 방법을 이용하면, 하폐수 슬러지 내의 인 제거뿐만 아니라, 슬러지 용해도를 높일 수 있어 슬러지 감량에도 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1의 a와 b는 각각 HCl과 NaOH의 농도를 달리하여 PAC 처리된 슬러지에서 인을 침출한 결과이다.

도 2의 a와 b는 각각 HCl과 NaOH의 농도를 달리하여 PAC 처리된 슬러지에서 슬러지를 용해한 결과이다.

도 3의 a와 b는 NaOH와 HCl을 각각 PAC 처리된 슬러지에 처리하여 최적 침출시간인 두 시간 후의 P, Al 및 Ca의 침출 정도를 나타낸 것이다.

도 4는 다양한 HCl 농도에서 화학 슬러지의 pH 프로파일을 나타낸다.

도 5는 다양한 NaOH 농도에서 화학 슬러지의 pH 프로파일을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0019] **1. 슬러지 준비**

[0020] PAC 처리된 슬러지는 하수처리장에서 입수하였다. PAC 처리 슬러지는 먼저 여과지 (Cat No. 1541-240, Whatman, USA)로 여과하여 용액 내에 용해된 인을 제거하였다. 여과 후 슬러지는 105℃에서 48시간 동안 건조하였다. 건조 후 슬러지는 갈아 메쉬 크기 <500μm로 분말화하였다.

[0022] **2. PAC 처리된 슬러지 특성 규명과 분석**

[0023] 시료를 준비한 후 PAC 처리된 슬러지의 특성을 규명하였다. 모든 분석방법은 다른 언급이 없는 경우 표준방법에 근거하여 수행하였다 (APHA, 2005). 총인 (TP)은 450℃에서 세 시간 동안 소성한 후 측정하였고, 그 후 16시간 동안 3.5N HCl로 추출하였다. 슬러지 분획화는 SMT (Standard Measurement and Testing) 방법 (Ruban et al., 1999)에 따라 수행하였다. 무기 인 (IP)은 1N HCl로 16시간 동안 추출하고, 잔여물은 450℃에서 세 시간 동안 소성한 후 다시 1N HCl로 유기 인 (OP)을 추출하였다. 산소 및 Fe, Al 또는 Mn (Fe/Al-P)의 수산화기와 결합한 NAIP (Non-apatite inorganic phosphorus)는 1N NaOH로 16시간 동안 추출한 다음 추출물 일부를 3.5N HCl로 처리하였다. 남은 추출물은 Ca와 결합한 AP (apatite phosphorus) (Ca-P)를 위해 1N HCl로 16시간 동안 추출하였다. 추출한 용액에 대해 총인 분석을 수행하였다.

[0024] 준비한 PAC 처리 슬러지의 결정화 패턴은 X선 회절 분광기 (XRD, D/Max-2500V, Rigaku, Japan)로 분석하였다. PAC 처리 슬러지의 원소 구성은 슬러지를 HNO₃와 왕수로 용해한 후 ICP-OES 분광기 (iCAP 6300, Thermo, USA)로 분석하였다 (Andersen and Kisser, 2004). HNO₃ 용해를 위해 PAC 처리 슬러지 시료 1g과 7N HNO₃ 20ml를 혼합하여 121℃에서 30분간 가압멸균하였다. 시료는 상온으로 식혀 0.45μm의 PTFE 막 필터 (Cat No. MTF045047H, Chm, Spain)로 여과하였다. 여과물은 희석하여 ICP-OES로 분석하였다. 왕수의 경우, PAC 처리 슬러지 시료 3g을 1ml의 증류수와 혼합하고 21ml의 HCl로 처리한 후 7ml의 HNO₃를 가하였다. 모든 PAC 처리 슬러지 침출실험은 세 번씩 수행하였고, 평균값을 분석에 이용하였다.

[0026] **3. 인 분리 및 PAC 처리 슬러지 용해**

[0027] 본 발명에서는 HCl과 NaOH를 각각 0.1N, 0.2N, 0.5N, 1.0N 및 2.0N의 농도로 슬러지에 처리하였다. 인 추출을 위해 300ml 플라스크에서 PAC 처리 슬러지 10g을 100ml의 산 또는 알칼리 (L/S ratio 10)와 혼합하였다. 인 추출 후, 용액은 즉시 10,000g로 10분간 원심분리하여 상층액을 분리하였다. 잔여분의 인을 침출하기 위하여 남은 고체를 각 추출물질로 다시 세척하고, 상층액의 총인을 측정하였다. 슬러지 잔여물은 산/알칼리 침출 이후 슬러지 용해물을 소성하기 위해 105℃에서 건조한 후 중량을 측정하였다. 침출 전후의 pH도 확인하였다. 산 및 알칼리로 분리 가능한 인의 분획을 측정하기 위하여 순차적으로 인 추출을 수행하였다. 순차적 추출에서, 슬러지 잔여물 내에 남은 인을 추출하기 위하여 산처리 후 건조한 PAC 처리 슬러지 잔여물을 알칼리로 처리하고, 반대의 순서대로도 처리하여 보았다. 슬러지 용해도는 다음 수학적 식 1과 같이 측정하였다.

수학적 식 1

[0028]
$$\text{Sludge dissolution (\%)} = \frac{S_f}{S_i} \times 100$$

[0029] 상기 S_f는 침출 후 슬러지의 건조중량 (g)이고, S_i는 침출 전 슬러지 건조중량 (g)이다.

[0030] 인 분리 (식 (2))와 슬러지 용해 (식 (3))의 동역학은 일차 동역학 모델로 분석하였다. 속도상수 (k₁, k₂)는 통계 데이터 분석 및 과학 그래픽 소프트웨어 (SigmaPlot, V. 10)로 계산하였다.

수학식 2

$$C_t = C_o(1 - e^{-k_1 t})$$

수학식 3

$$C'_t = C'_o e^{-k_2 t}$$

상기 식에서 C_t 는 시간 t 에서 고체의 농도 (mM), C_o 는 인의 초기농도 (mM), C'_t 는 시간 t 에서 TS 고체 내 슬러지의 농도 (g/L), C'_o 는 TS 고체 내 슬러지의 초기농도 (g/L), k_1 은 상온에서 인 분리속도상수, k_1 , k_2 는 상온에서 슬러지 용해속도상수이다.

결과 1: PAC 처리 슬러지의 특성

건조한 PAC 처리 슬러지 (pH 6.4 ± 0.08)는 총 부유고형물 (total suspended solids; TSS)이 11.73 ± 0.74 g/L이고, 휘발성 부유고형물 (volatile suspended solids; VSS)은 6.16 ± 0.23 g/L였다. 건조한 PAC 처리 슬러지의 무기원소 구성은 ICP-OES 분광기로 얻었고, 주요 원소의 분량은 표 1과 같다. 왕수 추출에 따른 ICP-OES의 결과는 슬러지 g당 53.6mg P이었고, PAC 처리 슬러지에서 Al이 주요 원소인 것으로 나타났다. Al이 양쪽성 물질이기 때문에, 산과 알칼리 모두 Al을 산화할 수 있고, 인을 분리할 수 있다 (Petzet et al., 2012). PAC 처리 슬러지의 X선 회절 분석 결과는 구별되는 회절 피크가 없기 때문에 슬러지가 결정구조를 가지지 않음을 말해 준다 (데이터 나타내지 않음). 알룸 (Alum) 처리 슬러지도 무정형 구조를 나타내었다 (Yang et al., 2006).

PAC 처리 슬러지의 분획화를 위해 SMT 프로토콜을 이용하였다 (Ruban et al., 1999; Xu et al., 2015). PAC 처리 슬러지의 분획 결과, 총인 중 무기 인과 유기 인이 각각 97.2% 및 2.8%로 나타났다 (표 2). PAC 처리 슬러지의 무기 인은 AP (apatite P)와 NAIP (non-apatite inorganic P)로 더 세분화되었다. AP는 Ca와 결합된 인이고, 반면 NAIP는 Ca가 아닌 다른 금속 (즉, Al, Fe 및 Mg)과 결합된 인이다. PAC 처리 슬러지 내의 NAIP는 총인의 90.9%인 반면, AP는 총인의 3.7%였다. PAC 처리 슬러지에서 NAIP의 높은 비율은 폐수에서 PAC에 의해 인이 침전되어 제거되기 때문이다.

결과 2: HCl 및 NaOH 처리에 의한 인 분리와 슬러지 용해

본 발명에서는 슬러지로부터 인의 침출에 미치는 추출물질의 영향을 알아보기 위하여 다양한 농도의 HCl과 NaOH 용액 (0.1N, 0.2N, 0.5N, 1N 및 2N)을 이용하였다. 도 1a는 다양한 농도의 HCl 용액을 이용하여 시간 경과에 따른 인의 분리 정도를 나타낸 것이다. 인 분리는 2N HCl로 두 시간 처리했을 때 총인의 78% (39.7mg P)에서 최대량에 달했다. 그 후 인 분리는 네 시간 동안 감소하여 74%가 되었다. Ottosen et al. (2013)도 소각재 슬러지에서 인 침출이 두 시간 이후 최대가 되었다고 보고하였다.

NaOH를 이용한 인 분리는 도 1b에 나타내었다. 최대 인 분리는 1N NaOH로 두 시간 처리했을 때 80.5% (41.7 mg P)에 달하여 HCl 처리와 유사하였다. 위의 결과로부터, NaOH는 HCl에 비하여 약간 높은 인 분리를 나타내었다. 그 이유는 PAC 처리 슬러지에서 Ca보다 Al과 Fe 함량이 더 높기 때문인 것으로 보인다. 알칼리 조건에서는 Ca-P보다 Al-P 및 Fe-P의 용해가 더 잘 일어난다는 것이 잘 알려져 있다. 이 결과는 Fe 함유 슬러지를 이용하면 NaOH로 인 회수율을 높일 수 있다는 선행 자료와 일치한다 (Sano et al., 2012).

용해물질 농도가 높아지면 PAC 처리 슬러지의 용해가 증가하며, 이 프로파일은 인 침출 프로파일과 유사하다. PAC 처리 슬러지의 용해는 HCl과 NaOH를 이용했을 때 최대 인 분리 조건에서 각각 75.6% 및 72.7%에 달했다 (도 2a, 2b). 그러나, HCl를 이용한 PAC 처리 슬러지 용해는 두 시간 후 서서히 증가하였다. PAC 처리 슬러지의 용해가 반응 시간에 따라 증가하여 평형상태에 이르게 되는 반면, 인 분리는 도 1a, 1b와 같이 증가하지 않았다. 그 이유는 Ca-P의 용해 이후 P가 재침전하거나 Al과 결합하여 Al-P를 형성하기 때문이다 (Petzet et al., 2011, 2012). 반면, 산은 인뿐만 아니라 대부분의 금속도 용해시키고 (Petzet et al., 2011) 시간이 경과하면 PAC 처

리 슬러지 용해도 증가하는데, 이는 다른 금속이 용해되기 때문이다. 이는 또한 재침전에 의해 형성된 새로운 화합물이 산에 의해 침출되는 인 화합물이 아니며, 또한 침출수 내의 인 농도를 더이상 증가시키지 않기 때문인 것으로 추론할 수 있다 (Ottosen et al., 2013; Petzet et al., 2011).

[0043] 흥미롭게도, 알칼리 처리에서 1N NaOH를 사용하면 인 분리가 더 높은 반면, 2N NaOH를 처리하면 PAC 처리 슬러지의 용해가 더 높게 나타났다. 반면, 인 분리 및 슬러지 용해가 모두 높은 것은 2N HCl을 처리한 경우로 나타났다 (도 1a~도 2b). NaOH가 PAC 처리 슬러지를 용해하는 기작은 아직 충분히 이해할 수는 없으나, 어떤 금속들이 OH^- 와 반응하여 물에 용해되기 어려운 금속 수산화물을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 결과는 또한 인 분리가 항상 슬러지 용해에 의존하는 것이 아니고 슬러지 내의 높은 Al 함량의 존재도 어느 정도 인 분리에 기여함을 나타낸다.

[0044] PAC 처리 슬러지로부터 Al 및 Ca 침출에 대한 HCl과 NaOH 농도의 효과를 비교하였다. 도 3a는 다양한 NaOH 농도에서 Al, Ca 및 인의 침출 양상을 보여준다. 그 결과는 NaOH 농도가 증가함에 따라 Al과 인의 침출이 증가하지만, 최고의 인 분리는 1N NaOH에서 관찰되었고, NaOH 농도가 증가해도 Ca 농도는 거의 증가하지 않았다. 이 조건에서 최종 pH는 13이었다. 선행 연구 또한 인 분리가 pH 13-14에서 높았음을 보고한바 있다 (Stark et al., 2006).

[0045] 도 3b는 다양한 농도의 HCl로 처리했을 때 P, Al 및 Ca의 침출을 나타낸다. Al, Ca와 P 침출은 HCl 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 최고 Ca 침출은 0.5N HCl 처리시였고 이때 pH는 3.5였다. 이 결과는 0.4N HCl 처리시 슬러지 소각재로부터 Ca 침출이 최대였다는 선행 연구 결과와 유사하다 (Petzet et al., 2011, 2012).

[0046] 슬러지 또는 슬러지 소각재에서 인 분리는 pH의 함수이다 (Petzet et al., 2012; Schaum et al., 2007; Xu et al., 2015). HCl 처리는 모든 HCl 농도에서 두 시간 후 정상상태 (steady state)가 됨을 분명히 보여주었다 (도 5). 높은 NaOH 농도 (0.5N, 1.0N 및 2.0N NaOH)에서 pH는 두 시간 후 정상상태가 되었으며, 반면, 낮은 농도 (0.1N 및 0.2N NaOH)에서는 여섯 시간 후 정상상태가 되었다 (도 6). pH 안정화 시간이 길다는 것은 낮은 알칼리 조건에서 슬러지 용해시간이 길어짐을 의미한다.

[0047] 인 침출 및 PAC 처리 슬러지의 용해 양상을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 인 분리 최적 조건에 관한 동역학적 연구를 수행하였다. 인은 초기 침출단계에서 대부분 침출되었고 두 시간 동안 정상상태를 유지하였다. 인 침출과 PAC 처리 슬러지의 용해는 1차 반응 동역학을 따랐다. 인 회수를 위한 슬러지 침출 또한 유사한 결과를 보였다 (Hong et al., 2005). 표 3은 최적화된 HCl과 NaOH 농도를 찾기 위하여 측정된 인 분리 및 PAC 처리 슬러지 용해의 속도상수를 나타낸다. 인 분리의 속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.50 및 0.35min^{-1} 이었고, 상관계수는 양쪽 다 0.99 였다. 이것은 PAC 처리 슬러지로부터 산이 알칼리보다 좀더 빠르게 인을 침출함을 의미한다. 유사하게, PAC 처리 슬러지의 용해속도상수는 HCl과 NaOH에 대하여 각각 0.47×10^{-2} 및 $0.15 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다 (데이터 나타내지 않음). PAC 처리 슬러지 용해 실험 데이터 또한 0.98 (HCl) 및 0.99 (NaOH)의 높은 상관계수 (r^2)를 보였다.

[0049] 결과 3: 순차적 인 추출

[0050] 순차적 추출은 슬러지로부터 인을 회수하는 보장된 방법 중 하나이다 (Levlin, 2005; Petzet et al., 2012). 본 발명에서 산과 알칼리 처리는 총인의 78-80.5%를 침출하였고 이것은 PAC 처리 슬러지 중 산 또는 알칼리로 침출 가능한 분량으로 생각된다 (Stark et al., 2006). 순차적 이차 추출의 목적은 PAC 처리 슬러지 내에 남은 인을 다른 추출물질로 침출하는 것이었다. NaOH 처리 이후 HCl로 추출하는 경우 (NaOH/HCl), 인 분리는 80.2%에서 91.7%로 증가한 반면, HCl 처리 후 NaOH로 침출하면 (HCl/NaOH) 인 분리는 78.7%에서 84.5%로 증가하였다. 이러한 결과는 순차적 추출이 인 분리를 5.8-11.5% 증가시켰음을 가리킨다. 유사하게, PAC 처리 슬러지의 용해 또한 NaOH/HCl 및 HCl/NaOH 침출에서 각각 $68\% \rightarrow 88.4\%$ 및 $73.6\% \rightarrow 94.8\%$ 로 증가하였다. 흥미로운 것은 슬러지 용해가 많아지면 인 침출이 저하되고, 반대의 경우도 마찬가지라는 점이다. 이러한 현상은 분명히 이해되지는 않았지만, 인 분리가 슬러지 용해와 독립적으로 일어남을 가리킨다. HCl/NaOH로 처리했을 때 PAC 처리 슬러지가 더 많이 용해되는 이유는 HCl이 NaOH보다 더 많은 원소를 용해하기 때문일 것이다. 뿐만 아니라, HCl/NaOH 처리에서 인이 덜 분리되는 것은 PAC 처리 슬러지 내의 잔여 Ca가 이차 NaOH 추출단계에서 인과 Ca-P를 형성하기 때문인 것으로 보인다.

[0052] 결론

[0053] PAC 처리 슬러지에는 Al과 인 (대부분 무기 인) 함량은 높으나 Ca 함량은 낮다. PAC 처리 슬러지를 알칼리 처리 하면 산보다 많은 인이 분리되며, 이 점은 소각재 슬러지와 다른데, 이는 Al-P 함량이 높고, Ca-P 함량이 낮기 때문이다. NaOH/HCl의 순차적 처리는 PAC 처리 슬러지로부터 총인의 91.7%를 분리하여 효과적이다.

표 1

mg/g of sludge	Digesting with 7 N HNO ₃	Digesting with <i>aqua regia</i>
Al	154.24	158.38
P	52.7	53.6
Ca	5.19	5.16
Cu	0.14	0.15
Fe	10.79	10.67
Mg	1.43	1.45
Mn	0.55	0.57
Ni	0.00	0.01
Si	2.90	1.49
Ti	0.06	0.05
Zn	0.79	0.41
K	2.56	2.43

[0054]

표 2

P fraction	mg P/g of sludge	Fraction (%)
TP	52.1	—
P	50.6	97.2
OP	1.4	2.8
NAIP	47.3	90.9
AP	1.9	3.7

[0055]

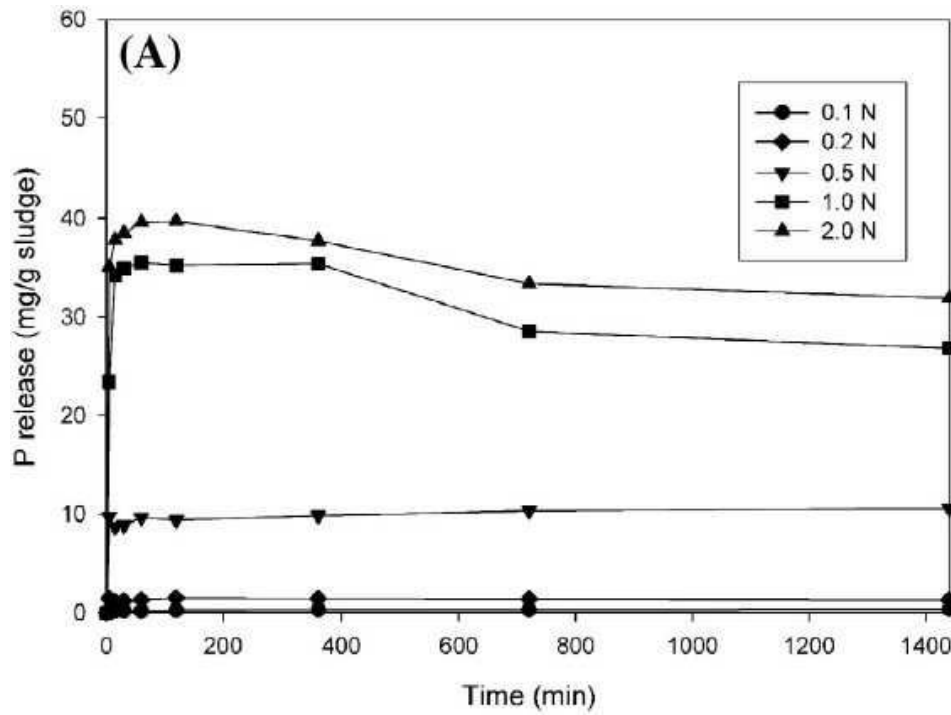
표 3

Extractant	P release		Sludge dissolution	
	k_1 (min ⁻¹)	r^2	k_2 (min ⁻¹) × 10 ²	r^2
HCl	0.50	0.99	0.47	0.98
NaOH	0.35	0.99	0.15	0.99

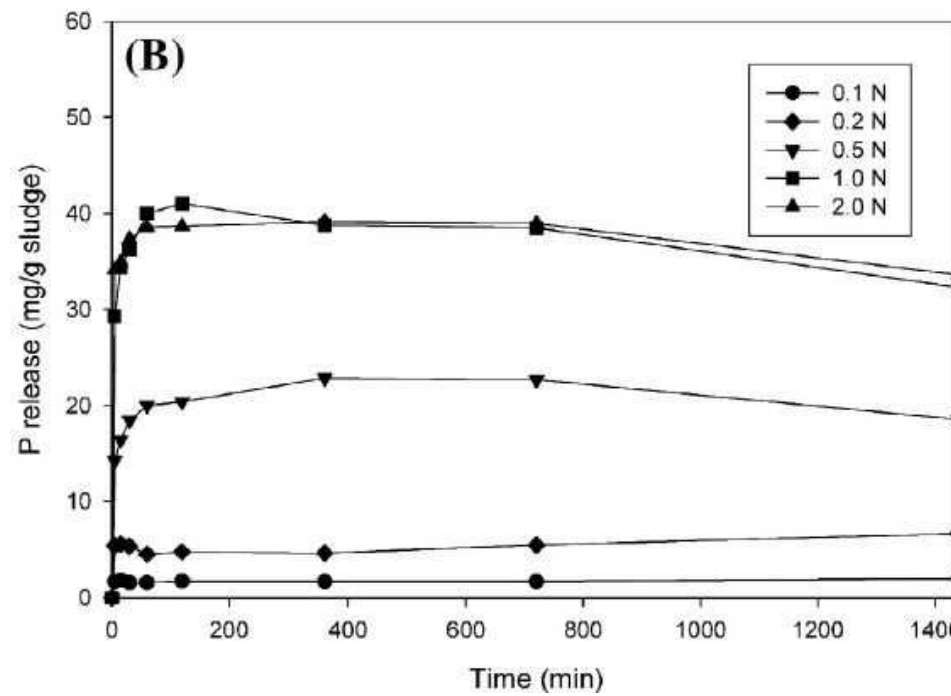
[0056]

도면

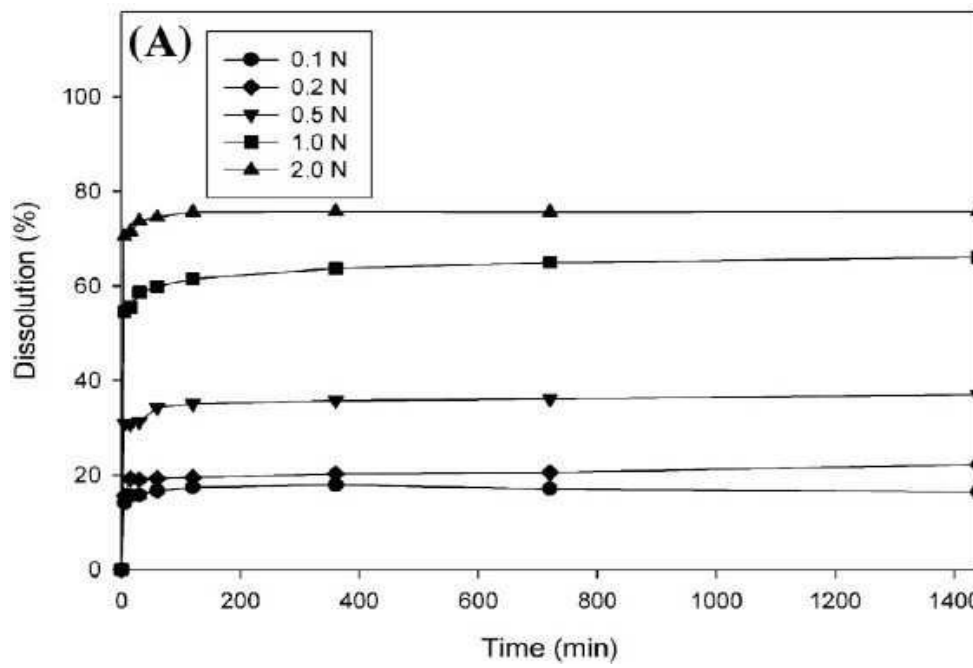
도면1a



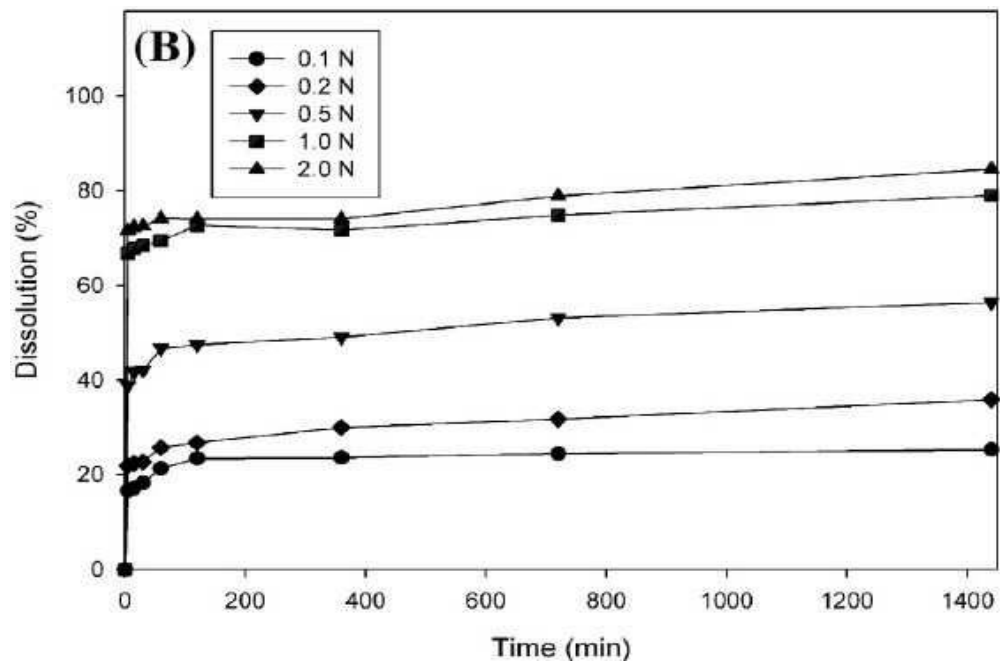
도면1b



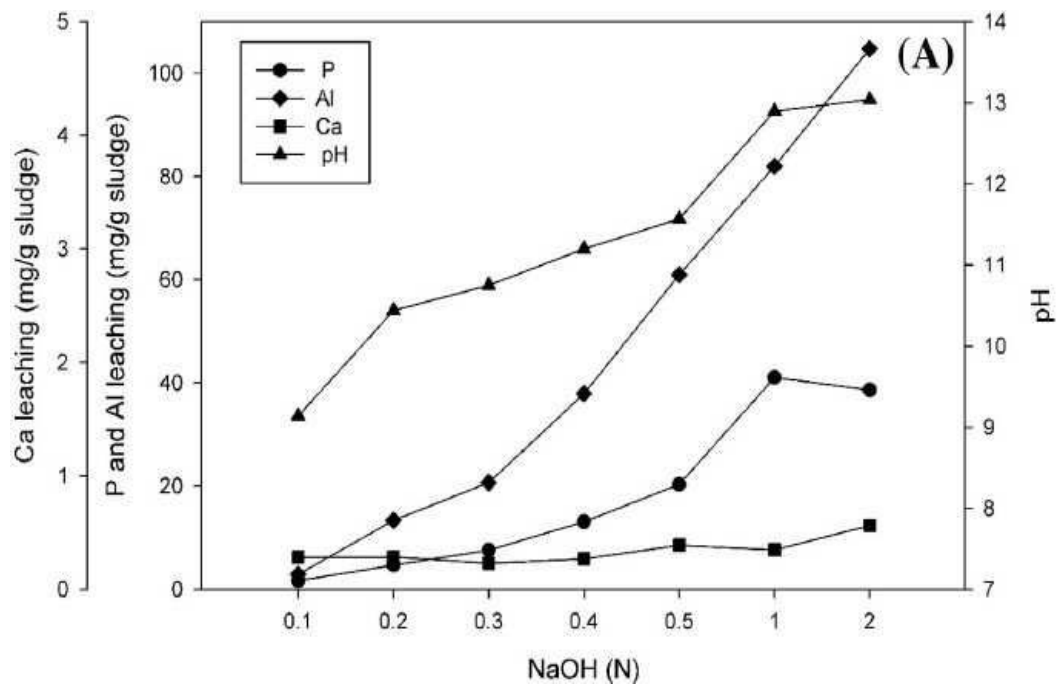
도면2a



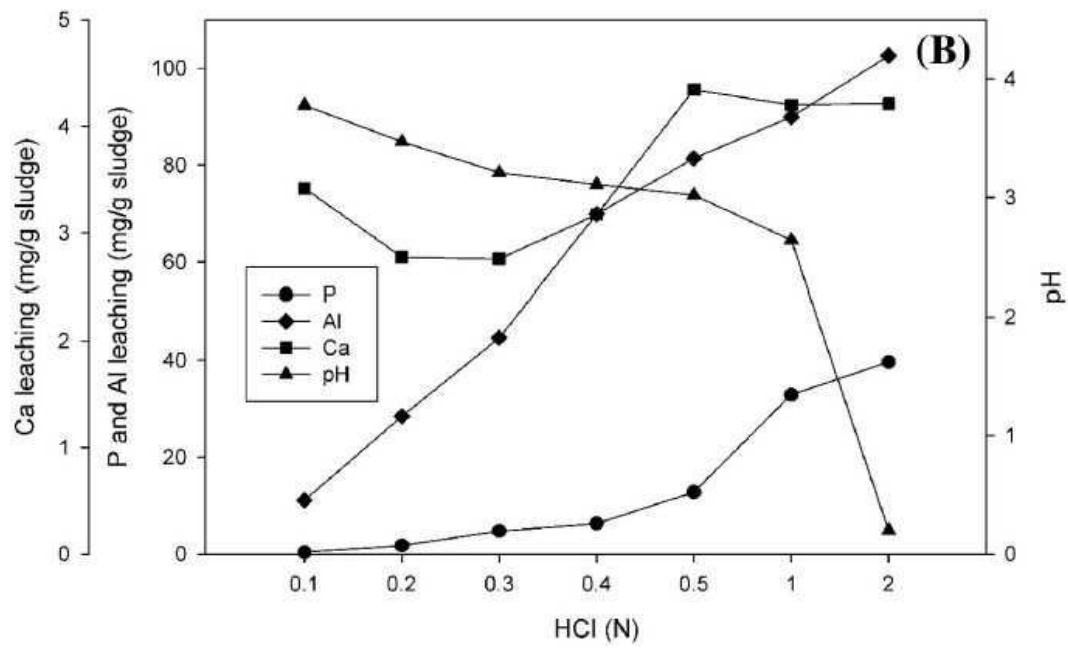
도면2b



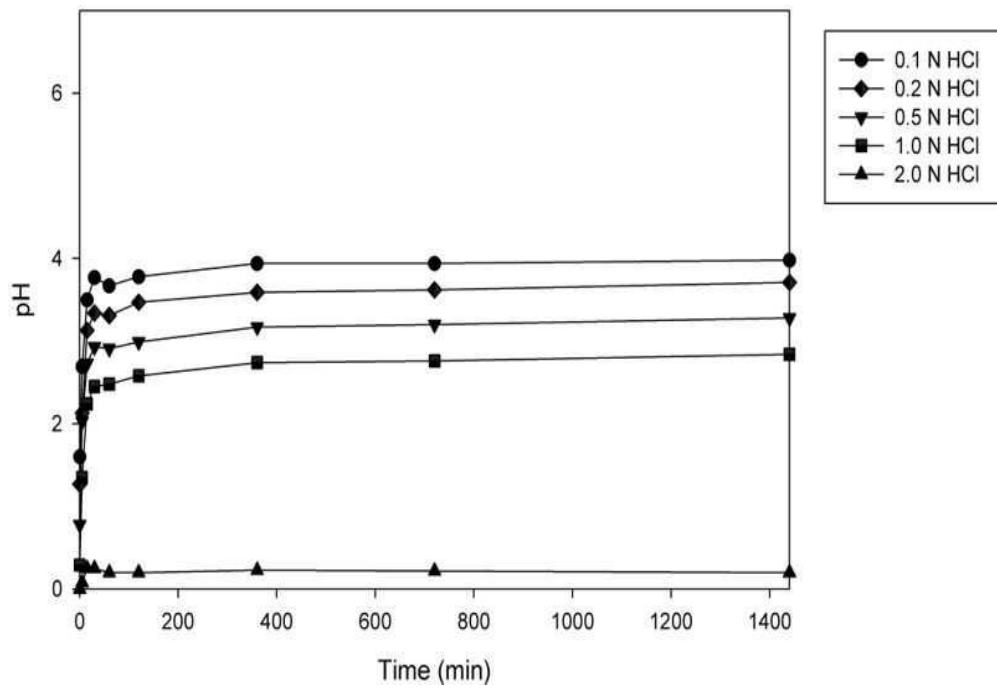
도면3a



도면3b



도면4



도면5

