



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0113878
(43) 공개일자 2017년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/04 (2006.01) C02F 11/10 (2006.01)
C02F 11/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/04 (2013.01)
C02F 11/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0037030
(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 (석사
동, 현대3차아파트)
김민욱
강원 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교 환경생명
공학과
(74) 대리인
강성혜

전체 청구항 수 : 총 3 항

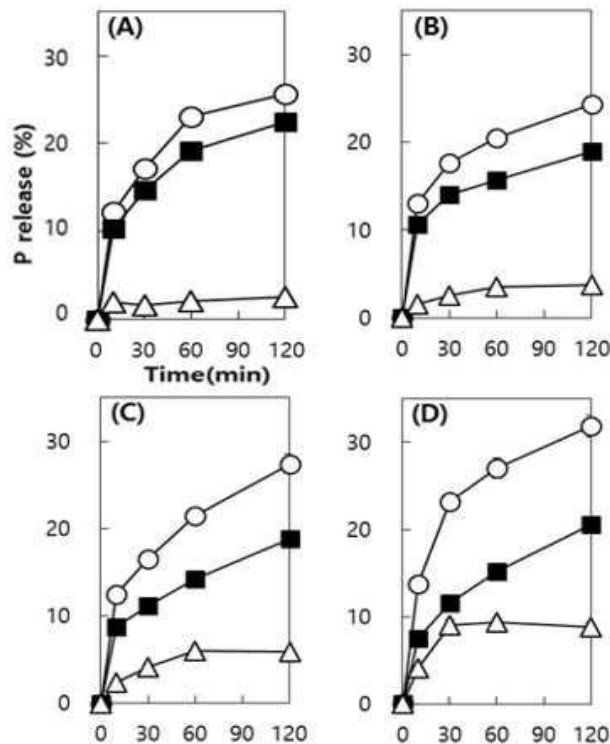
(54) 발명의 명칭 폐활성 슬러지로부터 인을 회수하는 방법

(57) 요약

해결하려는 과제: 인을 포함하고 있는 폐활성 슬러지로부터 인을 회수하는 기술 개발은 전세계적으로 이루어지고 있으며, 대체 불가능한 자원인 인을 회수한다는 측면에서 매우 필요한 기술이다. 그러나, 폐활성 슬러지는 중금속 등 유해물질을 함유하고 있기 때문에 인만을 선택적으로 분리/정제하여 회수하는 기술이 필요하다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



과제해결방법: 본 발명은 폐활성 슬러지로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 자세히는 50~85℃의 열처리로 인을 효율적으로 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법을 이용하면, 폐활성 슬러지로부터 인을 선택적으로 회수할 수 있고, 인의 생물학적 이용가능성이 높아진다. 본 발명의 방법에 따라 50~85℃로 10분 내지 150분 동안 열처리하면 T-P가 먼저 분리되고, 그 다음 T-N, 그 다음 COD 순으로 분리된다. 이러한 결과는 열처리에 의한 분리가 전적으로 슬러지의 파괴에 의한 것이거나 또는 완전한 가수분해에 의한 것이 아님을 말해준다. 또한, 이와 같이 본 발명의 방법을 이용하면 폐활성 슬러지의 가수분해 또는 초음파 처리와 달리 인을 선택적으로 분리할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 방법에서 75~85℃로 열처리하는 경우 총인 중 Pi에 대한 poly-P의 분리율이 현저히 높아진다.

(52) CPC특허분류

C02F 11/18 (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

폐활성 슬러지를 50~85℃로 10분 내지 150분 동안 열처리하여 인을 선택적으로 분리 및 회수하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열처리로 폐활성 슬러지에 함유된 질소 및 유기화합물로부터 인을 선택적으로 분리하는 것을 특징으로 하는 인을 선택적으로 분리 및 회수하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 75~85℃에서 진행하여 총인 중 Pi에 대한 poly-P의 분리율을 높임을 특징으로 하는 인을 선택적으로 분리 및 회수하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐활성 슬러지로부터 인을 회수하는 방법에 관한 것으로서, 좀 더 자세히는 저온 처리로 인을 효율적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인 (Phosphorus)은 리보 핵산 (DNA 및 RNA)과 인지질 합성에 필수적인 원소이며, 다른 원소에 의해 대체될 수 없기 때문에 모든 생명체에 없어서는 안되는 중요한 원소이다. 인은 인 비료와 다른 화학 물질을 생산하기 위하여 인광석으로부터 추출한 인산을 중화하여 제조된다. 지금과 같은 속도로 인을 소비한다면 향후 약 100년 안에 매장량이 모두 고갈될 것으로 예상된다 [1]. 따라서, 인의 재활용은 중요한 과제이다. 사용된 인의 대부분은 폐수 처리시 폐수로 유입된 폐활성 슬러지에 축적된다. 따라서, 최근 폐수 및 폐활성 슬러지의 인 회수방법이 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 폐수를 활성오니법으로 처리하면 건조 중량 기준으로 2~3% 범위의 인을 함유한 슬러지를 생성할 수 있다. 강화된 생물학적 인 제거방법으로서 PAO (P accumulating organisms) 커뮤니티 배양이 디자인되었는데, 이것은 건조 중량 기준으로 6~8%의 범위 내에서 세포 내 인을 저장할 수 있다 [2]. 인은 폐활성 슬러지 (WAS; waste activated sludge)의 뉴클레오타이드 인산 (ATP, ADP, AMP)을 포함하여 리보핵산, 인지질 및 인산의 생합성에 이용된다. 이 분자들 외에도 PAO는 Pi (Inorganic phosphate)를 과량 저장할 수 있는 poly-P (polyphosphates)를 상당량 포함한다 [4].

[0004] 폐활성 슬러지가 인을 다량 포함하고 있더라도 병원균, 중금속 또는 기타 오염 물질로 오염되어 있기 때문에 직접 경작지에 적용할 수는 없다 [5]. 인을 재활용하는 가장 효과적인 방법 중 하나는 폐수로부터 인을 제거하고, Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 NH_4^+ 와 같은 양이온을 첨가하여 하이드록시아파타이트 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) 또는 스트루바이트 (MgNH_4PO_4)로 결정화하여 획득하는 것이다 [6].

[0005] 슬러지 및 슬러지 소각재에서 인의 회수에 대한 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 인은 슬러지 가수분해 또는 세포막이나 세포벽을 통한 선택적 배출로 분리될 수 있다. 슬러지의 가수분해 또는 용해는 세포막이나 세포벽을 파괴함으로써 세포 소기관을 액체로 배출하는 것이다 [7,8]. 세포의 구조를 유지하면서 세포 내 물질이 세포막

이나 벽을 통해 배출될 때 선택적 배출이 일어난다. 슬러지의 가수분해 또는 용해 이후 기계적 처리, 화학적 처리 또는 120~200℃에서 열처리할 수 있고 [7-9], 인 화합물은 세포 소기관과 함께 분리된다. 슬러지를 120~200℃로 열처리하면 슬러지 가수분해에는 효과적이지만, 높은 에너지 비용 및 분해물에서 인을 선택하는 어려움 등의 단점이 있다. 슬러지 전처리로 유기 성분을 분리 및 용해하는 것에 대해 광범위한 연구가 진행되었지만 [10-12], 낮은 온도 또는 중간 온도 정도의 열처리에 의한 인 분리 방법에 대해서는 보고된 바가 거의 없다. 미생물에 열 충격을 가하여 인을 분리하는 방법은 슬러지 처리에 화학약품 및 에너지가 적게 소모되어 비교적 경제적이다.

[0006]

슬러지 처리에 대한 최근의 연구는 혐기성 소화를 향상시키는 전처리 방법으로서 유기화합물의 용해에 집중되었다 [12-15]. Kuroda 등 [12] 및 Takiguchi 등 [13]은 실험실에서 성장한 PAO에 저온 처리 (50~90℃) 하였을 때 인의 분리 특성을 보고하였다. Tao와 Xia [14]는 과량의 슬러지에 대한 열처리 도중 인, 질소, 유기화합물 및 일부 금속 양이온의 분리 특성을 조사하였다. Wang 등 [15]은 슬러지의 초음파 처리 동안 화학적 산소요구량 (COD), 총질소 (T-N) 및 총인 (T-P)의 양과 분리속도를 조사하여 초음파 강도에 따라 유의한 차이가 없음을 보여주었다. 또한, Kim과 Yoon [11]은 슬러지의 가수분해 및 유기물질 용해에 대한 초음파 및 저온 처리 효과를 비교하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007]

(비특허문헌 0001) J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman, C. Carliell-Marquet, The future distribution and production of global phosphate rock reserves, *Resour. Conserv. Recyc.* 57 (2011) 78-86.

(비특허문헌 0002) Y. Comeau, K.J. Hall, W.K. Oldham, A biochemical model for biological enhanced phosphorus removal, *Water Sci. Technol.* 17(11-12) (1985) 313-314.

(비특허문헌 0003) R. Hirota, A. Kuroda, J. Kato, H. Ohtake, Bacterial phosphate metabolism and its application to phosphorus recovery and industrial bioprocesses, *Biosci. Bioeng.* 109(5) (2010) 423-432.

(비특허문헌 0004) J.D. Keasling, S.J. van Dien, P. Trelstad, N. Renninger, K. McMahon, Application of polyphosphate metabolism to environmental and biotechnological problems, *Biochem.* 65(3) (2000) 324-330.

(비특허문헌 0005) S. Babel, D.M.S. Dacera, Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Was. Manage.* 26 (2006) 988-1004.

(비특허문헌 0006) A.A. Ahmad, A. Idris, Release and recovery of phosphorus from wastewater treatment sludge via struvite precipitation, *Desal. Water Treat.* 52 (2014) 5696-5703.

(비특허문헌 0007) A. Tiehm, K. Nickel, M. Zellhorn, U. Neis, Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Res.* 35 (2001) 2003-2009.

(비특허문헌 0008) G.A. Vlyssides, P.K. Karlis, Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 201-206.

(비특허문헌 0009) C. Bougrier, C. Albasi, J.P. Delgen's, H. Carr're, Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Chem. Eng. Proc.* 45 (2006) 711-718.

(비특허문헌 0010) I. Ferrer, S. Ponsa, F. Vazquez, X. Font, Increasing biogas production by thermal (70C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion, *Biochem. Eng. J.* 42 (2008) 186-192.

(비특허문헌 0011) D.J. Kim, Y. Yoon, Characteristics of sludge hydrolysis by ultrasound and thermal pretreatment at low temperature, *Kor. J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1876-1881.

(비특허문헌 0012) A. Kuroda, N. Takiguchi, T. Gotanda, K. Nomura, J. Kato, T. Ikeda, H. Ohtake, A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling,

Biotechnol. Bioeng. 78(3) (2002) 333-338.

(비특허문헌 0013) N. Takiguchi, M. Kishino, A. Kuroda, J. Kato, H. Ohtake, Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge, Bioresour. Technol. 98 (2007) 2533-2537.

(비특허문헌 0014) X. Tao, H. Xia, Releasing characteristics of phosphorus and other substances during the thermal treatment of excess sludge, Environ. Sci. 19(10) (2007) 1153-1158.

(비특허문헌 0015) X. Wang, Z. Qiu, S. Lu, W. Ying, Characteristics of organic, nitrogen and phosphorus species released from ultrasonic treatment of waste activated sludge, J. Hazard. Mat. 176 (2010) 35-40.

(비특허문헌 0016) American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington DC. 2005.

(비특허문헌 0017) F.M. Harold, Accumulation of inorganic polyphosphate in mutants of Neurospora crassa, Biochim. Biophys. Acta. 45 (1960) 172-188.

(비특허문헌 0018) I.S. Kulaev, V.M. Vagabov, Polyphosphate metabolism in microorganisms, Adv. Microbiol. Physiol. 24 (1983) 83-171.

(비특허문헌 0019) P.J. Quinn, Effects of temperature on cell membranes, Symp. Soc. Exp. Biol. 42 (1988) 237-258.

(비특허문헌 0020) F. Wang, S. Lu, M. Ji, Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration, Ultrason. Sonochem. 13 (2006) 334-338.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 인을 포함하고 있는 폐활성 슬러지로부터 인을 회수하는 기술 개발은 세계적으로 이루어지고 있으며, 대체 불가능한 자원인 인을 회수한다는 측면에서 매우 필요한 기술이다. 그러나, 폐활성 슬러지는 중금속 등 유해물질을 함유하고 있기 때문에 인만을 선택적으로 분리/정제하여 회수하는 기술이 필요하다.

[0009] 따라서, 본 발명은 폐활성 슬러지로부터 인을 선택적으로 회수하는 효율적인 방법을 제공하려는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명자들은 폐활성 슬러지에 저온 (50~85℃)으로 열처리했을 때, 다른 구성 요소들 (질소 및 COD로 측정되는 유기 화합물)에 대한 인의 선택적 분리에 대해 조사하였다.

[0011] 또한, 열처리 및 초음파 처리로 인한 인, 질소 및 유기 화합물 분리 특성을 비교하였고, 폐활성 슬러지로부터 분리된 인 화합물 분석을 위하여 Pi, poly-P 및 T-P를 측정하여, 온도가 인 분리에 미치는 영향 및 인과 질소의 선택적 분리를 위한 가장 효과적인 처리 조건을 확인하였다.

[0013] 인의 선택적 분리를 위해 폐활성 슬러지를 저온 (50~85℃)으로 열 처리하여 인, 질소 및 유기 화합물의 분리 특성을 조사하였다. 인의 분리는 열처리 온도 및 열처리 시간과 양의 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 슬러지를 50~85℃로 2시간 동안 열처리했을 때 T-P의 25~32%가 분리되었다. 또한, 슬러지를 50~80℃로 열처리했을 때 Pi는 T-P의 19~22%, poly-P는 T-P의 2~9%가 분리되었다. Pi는 50℃에서 상등액의 주요 인 화합물 (T-P의 85%)이고, 그 비율은 80℃에서 56%로 감소하였다, 또한, poly-P는 80℃에서 상등액의 주요 인 화합물이고, 그 비율은 50℃에서 감소하였다. 온도가 증가할수록 상등액의 poly-P의 비율이 증가하였다. 열처리하는 동안, 질소 화합물은 50℃에서 처음 30분 동안 활발히 분리가 일어나고 80℃에서 분리된 질소량이 최대가 된다. 그러나 인은 2시간 후에 분리가 일어나는 주요 화합물이며, 그 다음이 질소와 유기 화합물이다. 본 발명에서는 50~85℃의 열 처리가 인, 질소의 선택적인 분리를 촉진하며, 가수분해로 인해 세포 화합물의 분리를 촉진하지 않음을 알 수 있

다.

- [0015] 본 발명은 폐활성 슬러지에 50~85℃로 저온 처리하여 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. 온도는 50~85℃가 폐활성 슬러지에서 인 회수에 효과적이며, 온도가 너무 낮으면 인 회수 효과가 크지 않으며 온도가 너무 높으면 에너지 대비 인 회수 효과가 미비하다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 저온 처리를 10분 내지 150분 동안 수행함을 특징으로 하는 폐활성 슬러지에서 인을 회수하는 방법에 관한 것이다. 열처리 시간이 너무 길면 시간 대비 인 회수 증대 정도가 미미하여 비경제적이다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 열처리로 폐활성 슬러지에 함유된 질소 및 유기화합물로부터 인을 선택적으로 분리하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 열처리를 75~85℃에서 진행하여 총인 중 Pi에 대한 poly-P의 분리율을 높임을 특징으로 하는 인을 선택적으로 분리 및 회수하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 방법을 이용하면, 폐활성 슬러지로부터 인을 선택적으로 회수할 수 있고, 인의 생물학적 이용가능성이 높아진다.
- [0020] 본 발명의 방법에 따라 50~85℃로 2시간 동안 열처리하면 T-P가 먼저 분리되고, 그 다음 T-N, 그 다음 COD 순으로 분리된다. 이러한 결과는 열처리에 의한 분리가 전적으로 슬러지의 파괴에 의한 것이거나 또는 완전한 가수분해에 의한 것이 아님을 말해준다. 또한, 이와 같이 본 발명의 방법을 이용하면 폐활성 슬러지의 가수분해 또는 초음파 처리와 달리 인을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0021] 뿐만 아니라, 본 발명의 방법에서 75~85℃로 열처리하는 경우 총인 중 Pi에 대한 poly-P의 분리율이 현저히 높아진다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 (A) 50℃, (B) 60℃, (C) 70℃ 및 (D) 80℃로 열처리했을 때 폐활성 슬러지로부터 인의 분리를 비교한 것이다. 그래프는 상등액의 내의 T-P (○), Pi (■), poly-P (△)의 평균 농도비를 나타낸다.
- 도 2는 슬러지 열처리 온도에 따른 상등액에서 분리된 인 화합물의 분포에 미치는 효과에 관한 것이다. 그래프는 상등액의 T-P에 대한 Pi의 비율 (%) (■) 및 poly-P의 비율 (△)을 나타낸다.
- 도 3은 80℃ 열처리한 경우 (□) 및 1N H₂SO₄를 가하고 95℃ 열처리한 경우 (■)에서 (A) 소듐 메타 헥사포스페이트와 (B) 펜타소듐 트리포스페이트가 Pi로 분해되는 정도를 나타내었다.
- 도 4는 폐활성 슬러지를 (A) 50℃, (B) 60℃, (C) 70℃ 및 (D) 80℃로 열처리하였을 때 T-N 및 COD 분해의 동역학을 나타낸다. 그래프는 상등액에서 각각 폐활성 슬러지의 T-N 및 COD에 기초하여 상등액 T-N (◇) 및 COD (◆)의 평균 농도의 비를 나타낸다.
- 도 5는 폐활성 슬러지를 (A) 50℃, (B) 60℃, (C) 70℃ 및 (D) 80℃로 열처리하였을 때 분리된 총 인에 대한 T-N (◇) 및 COD (◆) 분리 비율을 나타낸다.
- 도 6은 한 시간 동안 강도를 다르게 하여 폐활성 슬러지를 초음파 처리한 후 분리된 T-P (○), T-N (◇) 및 COD (◆)를 나타낸다 (A). 초음파 처리 후 T-P에 대한 T-N 및 COD의 비율을 나타낸다 (B). (T-N/T-P: △, COD/T-P: ▲)
- 도 7은 및 폐활성 슬러지를 2시간 동안 80℃로 열처리하기 전 (A) 및 후 (B) 사진이다. 모든 시료는 글루타르알데하이드 및 오스뮴으로 고정하고 전자현미경으로 촬영하였다.

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] 폐활성 슬러지는 강원도 춘천시 하수처리장의 폭기조에서 취득하여, 생물학적 영양소 제거에 사용하였다. 30분 동안 2L 실린더에 넣고 아이스박스에 포장하여 실험장소로 운반하였다.
- [0026] 폐활성 슬러지의 특성은 다음과 같다: pH 6.8, 슬러지 용적 지수 135, $183\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ T-P, $553\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ T-N, $6,131\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD, $6970\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 혼합액 부유 물질 (MLSS) 및 0.695 혼합 액체 휘발성 부유 물질/MLSS 비.
- [0027] 침전된 슬러지를 50mL 유리 튜브에 넣고, 온도 제어 진탕 수조 (WSB-45, Daihan Scientific, Korea)에서 50, 60, 70 및 80°C로 10분에서 2시간 동안 배양하였다. 그 후, 2mL 시료를 10분 동안 $6,000 \times g$ 에서 원심분리 (Mega 17R, Hanil Science Industry, Korea)하여, 상층액의 Pi, poly-P, T-P 및 COD를 결정하기 위하여 GF/C™의 유리 섬유 필터 (Whatman, USA)를 이용하여 여과하였다.
- [0028] 0.5-L의 침전된 슬러지를 1-L 비커에서 10분 내지 1시간 동안 초음파 발생기 (TUB120710-064, Durasonic, USA)로 동작 주파수 28kHz 및 최대 입력 전력 23W로 초음파 처리를 하였다. 그 후 2mL의 시료를 취하여 화학 분석을 수행하였다. Pi는 아스코르브산 방법으로 측정하였는데; T-P는 암모늄 퍼설페이트를 처리하여 30분 동안 121°C로 시료를 분해한 후 Pi로 평가하였고; poly-P는 1N H₂SO₄ 내에서 15분 동안 95°C로 상등액을 가수분해한 후 측정하여 [17], 산 가수분해 후 측정된 값에서 산 가수분해 전의 상등액 Pi 양을 빼어 계산하였다. COD 및 T-N은 APHA에 기재된 표준방법 [16]에 따라 분석하였다. 모든 슬러지 처리 및 화학 측정은 3회 반복하였고, 평균 값을 분석에 사용하였다.

[0030] 결과 1: 열처리시 폐활성 슬러지에서 인 분리 반응 속도 분석

- [0031] 열처리시 폐활성 슬러지에서 인 분리 동역학에 대해 알아보았다. 슬러지로부터 인 분리를 조사하기 위해 T-P, Pi 및 poly-p를 분석하였다 (도 1). 슬러지로부터 분리된 모든 인 화합물은 슬러지 T-P의 백분율 (%)로 표시하였다. T-P 및 Pi의 분리는 초기 10분 동안 가장 활발하게 일어났고 이후 서서히 감소하였다. 50~80°C로 2시간 동안 열처리했을 때, T-P의 25~32%가 분리되었고, T-P의 양은 처리온도에 따라 증가하였다. 50°C에서 T-P 분리는 1시간 후에 포화되었지만, 높은 온도에서는 T-P가 지속적으로 증가하였다. T-P의 약 19~22%는 Pi로 분리되었다. 50~80°C에서 Pi의 양은 일정하게 남아있었으나, T-P는 증가하였다. 따라서, T-P와 Pi의 양의 차이는 온도와 양의 상관관계가 있다. 이는 Pi 이외의 인 성분의 분리가 높은 온도에서 증가함을 의미한다. Kulaev 및 Vagabov [18]는 Pi는 Pi 수송 시스템에 의해 흡수 및 분리되며, 이 시스템은 in vivo 조건에서 지속적으로 발현된다고 밝혔다. 그러나, 효소 수송 시스템은 아마도 본 발명에서 사용한 실험온도 (50~80°C)에서는 작용하지 않은 것으로 보인다. 한편, poly-P의 분리는 같은 온도에서 T-P의 2% (50°C)에서 9% (80°C)로 증가하였다. 또한, poly-P 분리의 포화 시간은 높은 온도에서 더 짧아지며, poly-P 분리는 80°C에서 30분에 완료되었다. 인 (T-P, Pi, poly-P) 분리 분석 데이터는 세포막 또는 세포벽에 대한 투과성이 다른 인 화합물들이 열처리 동안 슬러지로부터 분리되었음을 보여준다 (도 1). 만일 슬러지에 한 종류의 인 화합물이 함유되어 있다면, 인 분리 속도는 1차 속도식을 따를 것이다. 도 1에서 보는 바와 같이 본 발명에서 얻은 데이터는 1차 속도식을 따르지 않았고, 그래픽 데이터 분석을 이용하여 관찰하였다 (데이터 도시하지 않음). 열처리 시간에 따라 T-P 중 Pi의 비율은 감소한 반면, 고분자량 인 화합물의 비율은 증가하였다. Pi는 저분자 인 화합물이며 따라서 고분자 인 화합물보다 더 높은 투과성을 갖는다. 결과적으로, Pi는 열처리 동안 상대적으로 일찍 분리되고 고분자 인 화합물은 열처리 동안 늦게 분리된다.

[0033] 결과 2: 열처리시 폐활성 슬러지에서 분리된 인 화합물의 분포 분석

- [0034] 열처리 온도는 인 분리 특성에서 열처리 시간과 유사한 효과를 나타낸다 (도 2). 50°C에서 T-P의 약 85%가 Pi였고, 80°C에서는 50%로 감소하였다. 반면, poly-P 분리와 T-P 중 poly-P의 비율은 온도에 따라 증가하였다. 그러나, 분리된 T-P의 50% 이상이 Pi였고 (도 2), 초음파 처리로 분리된 것과 유사한 비율이었다. Wang 등 [15]은 초음파 처리 중 질소 제거 슬러지 및 질소 및 인 제거 슬러지에서 각각 T-P의 40% 및 80%가 Pi로 분리되었고, 인 함량이 높은 슬러지 또는 PAO 함유 슬러지에서는 더 많은 양의 Pi가 분리되었음을 보고하였다.

[0036] **결과 3: 소듐 메타 헥사포스페이트와 펜타소듐 트리포스페이트를 이용한 Pi 분리**

[0037] poly-P는 피로포스포카이네이즈 (pyrophosphokinase)에 의해 합성되고, 엑소폴리포스파타제 (exopolyphosphatase)에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. 그러나 상기 효소들은 본 발명에 사용된 실험 온도 범위 (50~80℃)에서 작용하지 않았다. 50~80℃ 온도 범위에서 열처리하는 동안 소듐 메타 헥사포스페이트와 펜타소듐 트리포스페이트를 poly-P 모델로 이용하여 poly-P 분해 가능성을 시험하였다 (도 3). 그 결과, 50~80℃의 온도 범위에서 poly-P 가수분해에 의한 Pi 형성은 무시할 수 있는 정도로 나타났다. 나아가, poly-P를 95℃에서 1N H₂SO₄로 처리했을 때 두 시간 내에 90% 이상의 가수분해물을 수득하였으나, poly-P는 50~80℃의 온도 범위에서 열 가수분해가 잘 이루어지지 않았다. 또한, 두 시간 동안 poly-P를 초음파로 분해하였으나, Pi는 T-P의 2% 미만으로 수득하였다 (데이터 표시 안 함). 상층액에서 발견되는 Pi는 열처리 동안 분리되었으며, 이는 poly-P의 세포외 가수분해로 인한 것이 아닌 것으로 보인다. 높은 온도 (80℃)에서 poly-P의 분리가 증가하는 것은 세포막 및 세포벽의 유동성 및 투과성이 증가하였기 때문으로 보인다 [19].

[0038] Kuroda 등 [12]은 열처리 동안 고온에서 T-P 및 Pi 분리가 증가한다고 보고했다. 특히, T-P의 분리는 낮은 온도 (50~60℃)에서 두 시간 동안 지속되었으나 80℃ 이상에서는 10~20분 만에 완료되었다. 이러한 차이는 주로 본 실험에서 사용된 슬러지의 poly-P 및 T-P 함량이 다르기 때문인 것으로 설명할 수 있다. Kuroda 등 [12]은 연구에서 배양한 PAO를 사용하였으나, 본 발명에서는 시립 하수 처리장의 폐활성 슬러지를 사용하였다. PAO의 T-P 및 poly-P 함량은 건조중량 기준으로 각각 4.3% 및 3.3%이었고, 본 발명의 폐활성 슬러지의 T-P 및 poly-P 함량 (2.6% T-P 및 1% 미만의 poly-P)보다 높았다.

[0040] **결과 4: 열처리시 폐활성 슬러지에서 상등액의 T-N과 COD 농도 비율**

[0041] 질소 및 유기 화합물의 방출 특성을 알아보기 위하여 열처리시 상등액의 T-N과 COD를 측정하였다. 상등액의 T-N 및 COD 동역학은 처리 이전의 슬러지에 포함되어 있는 T-N 및 COD에 대한 비율에 기초한다 (도 4). T-N 및 COD는 인과 비슷한 경향을 보였고, 처리 온도와 시간에 따라 증가했다. T-N 및 COD 분리는 처리 초기 10분 동안 주로 일어나고 이후에는 분리 속도가 점차 감소하였다. 50~80℃로 두 시간 처리 후 T-N 분리는 20.6~27.1%였으나, COD 분리는 6.1~15.2% 범위였다. 처리하는 동안, T-N 분리는 COD 분리보다 지속적으로 더 높았는데, 이는 열처리 동안 질소 화합물 (주로 단백질)이 유기 화합물보다 더 빨리 분비되기 때문으로 보인다. 이러한 결과는 초음파 처리에 의한 것과 차이를 보였다 [11,15,20]. Kim과 Yoon [11] 및 Wang 등 [20]은 T-N보다 COD가 더 잘 분리됨을 보여주었다. Wang 등 [15]은 COD 및 T-N이 유사한 정도로 분리되는 결과를 얻었다. 본 발명자들은 적용된 초음파 강도가 슬러지로부터 화합물의 방출 속도를 변화시킬 수 있을 것으로 추정한다.

[0043] **결과 5: 열처리시 폐활성 슬러지에서 T-N과 COD 분리 비율**

[0044] 열처리하는 동안 얻어진 T-P에 대한 T-N 및 COD 분리율로부터 인, 질소 및 유기화합물의 분리 특성을 비교할 수 있다 (도 5). 50℃에서 열처리 동안 두 비율은 1 미만으로 유지되었다. 좀 더 구체적으로 T-P에 대한 COD의 비율은 0.3 미만이고, T-P에 대한 T-N의 비율은 0.8 미만이었다. 60℃에서 T-N 분리는 초기 10분 동안은 T-P 분리 비율에 비해 약 10% 정도 높았고 점차 감소하여 T-P 분리비율의 약 90%로 감소하였다. T-P에 대한 COD의 분리 비율은 0.4보다 약간 높았다. T-P에 대한 T-N 초기 비율은 온도와 함께 급격하게 증가하였다. 70℃에서 T-P에 대한 T-N 비율은 처음 10분 동안 약 1.5였고, 이후 점차 감소하여 2시간 이후에는 T-P에 대한 COD 비율이 약 0.4였다. 80℃에서 T-P에 대한 T-N의 비율은 초기 10분 동안 1.6였고, 점차 감소하여 2시간 이후에는 0.8이 되었고, T-P에 대한 COD의 비율은 2시간 후에 0.4~0.5 범위였다. Wang 등 [15]은 폐활성 슬러지를 초음파 (0.5W · mL⁻¹, 1시간) 처리하는 동안 T-P에 대한 COD 및 T-N 비율이 약 1임을 보여주었다. 이들은 초음파 처리 동안 질소와 인을 제거한 슬러지는 질소 제거 슬러지에 비해 더 많은 T-P, T-N 및 유기 화합물을 분리하였다.

[0045] 열-알칼리 처리 동안, 폐활성 슬러지의 용해는 탄수화물, 단백질, 지방 및 지질 순으로 진행된다고 보고되었다 [8]. 그러나, 초음파 처리에 의한 폐활성 슬러지의 분해에서는 지방 및 지질이 먼저 용해되고, 이후 단백질 및 아미노산, 그 다음 탄수화물 순으로 일어났다 [11]. 이러한 차이는 처리 방법이 다르기 때문이며, 또한, 알칼리 처리가 단백질을 변성시키기 때문이다 [8].

[0047] **결과 6: 초음파 처리시 폐활성 슬러지에서 T-N과 COD 비율**

[0048] 한 시간 초음파 처리한 이후 폐활성 슬러지로부터 인, 질소 및 COD의 분리 정도 [A] 및 분리 비율 [B]을 조사하였다 (도 6). T-P, T-N 및 COD의 분리는 초음파 전력이 강해짐에 따라 증가하였고, 160W 이상에서 포화되었다. 열처리와는 달리, 폐활성 슬러지의 초음파 처리에서는 T-P, T-N 및 COD 분리 특성이 비슷하였다 (도 6A). 초음파 전력이 160W보다 높을 때 T-P의 T-N 및 COD의 분리율은 1에 가까웠다 (도 6B). 이 결과는 폐활성 슬러지를 초음파 처리하는 경우 특정 화합물을 선택적으로 분리할 수 없고, 폐활성 슬러지의 화합물들이 가수분해 또는 기계적인 분해에 의하여 분리됨을 말해준다. 반면, 50~80℃로 2시간 동안 열처리하면 T-P가 먼저 분리되고, 그 다음 T-N, 그 다음 COD 순으로 분리된다. 이러한 결과는 열처리에 의한 분리가 전적으로 슬러지의 파괴에 의한 것이거나 또는 완전한 가수분해에 의한 것이 아님을 말해준다.

[0050] **결과 7: 열처리시 폐활성 슬러지의 구조 변화 확인**

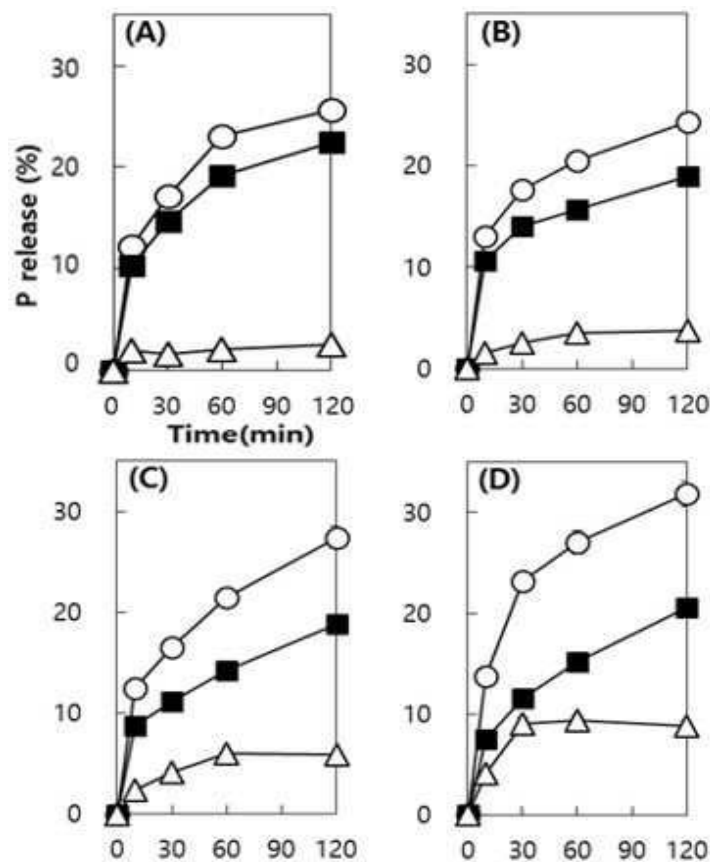
[0051] 슬러지에 열처리를 한 후 전자현미경 관찰로 그 구조가 잘 유지되는 것을 확인하였다 (도 7).

[0053] **결론**

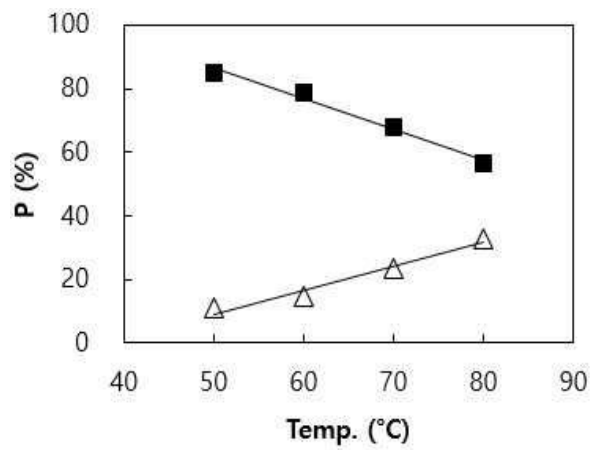
[0054] 열처리는 긴 시간 동안 높은 온도에서 처리하는 경우 인의 분리 및 회수를 위한 가장 효과적인 방법으로 나타났다. 낮은 온도 (50℃)에서 장시간 처리했을 때 질소와 유기화합물에 대한 인의 선택적 분리는 더 효과적이었다.

도면

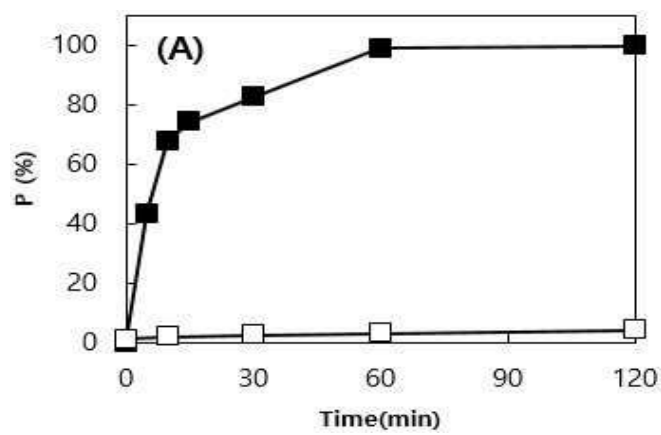
도면1



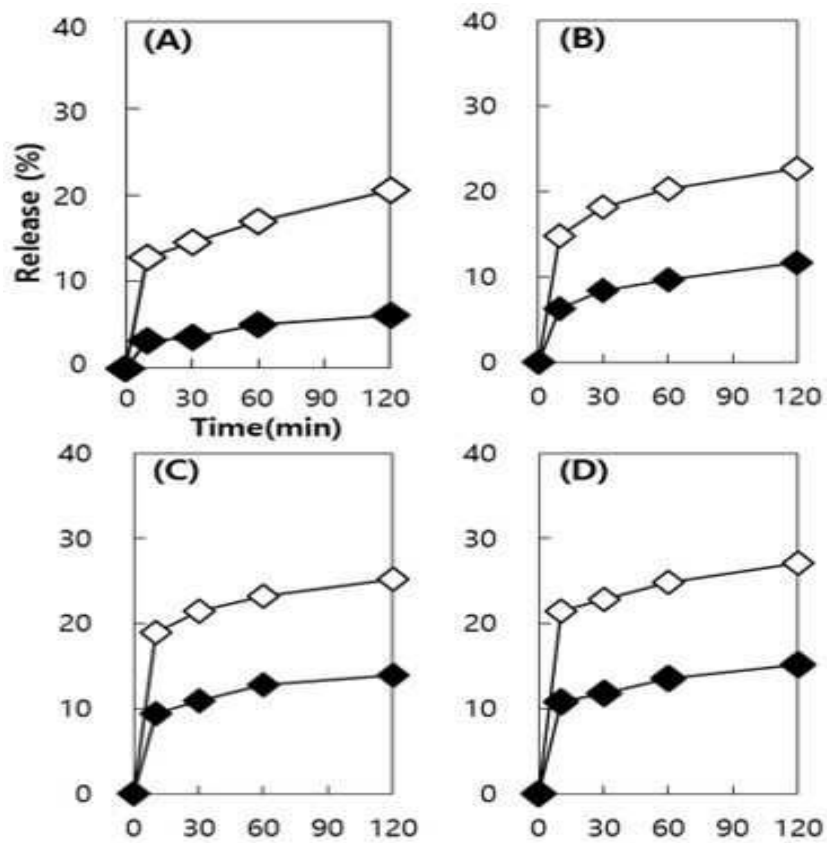
도면2



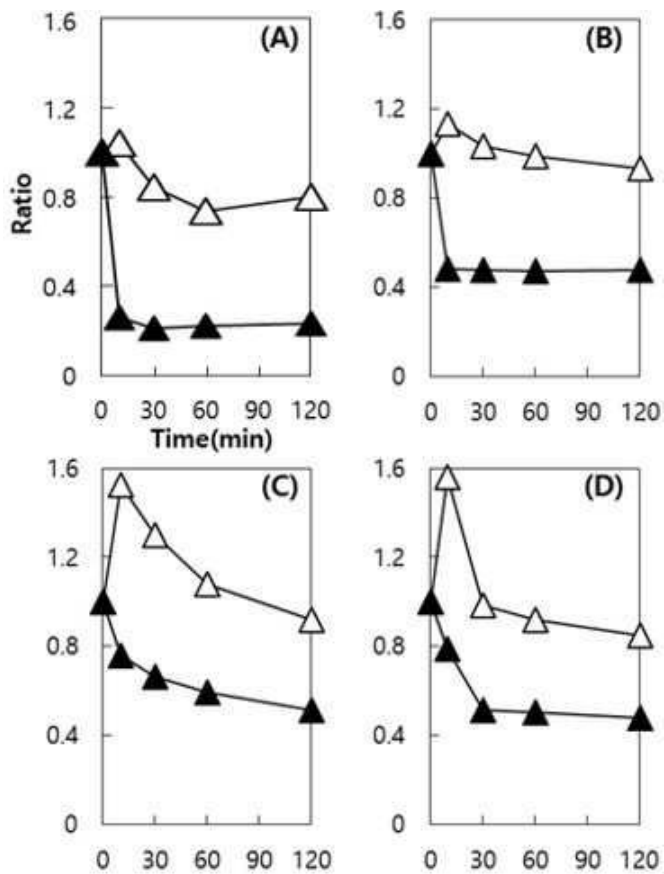
도면3



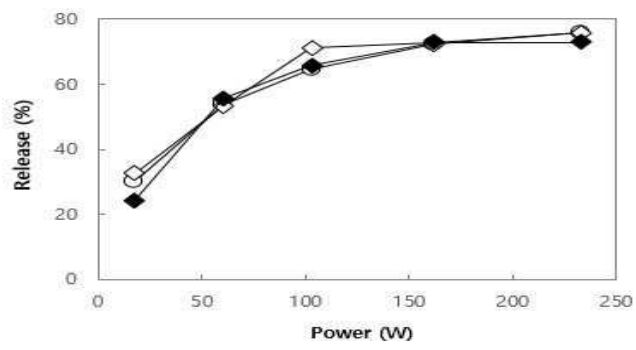
도면4



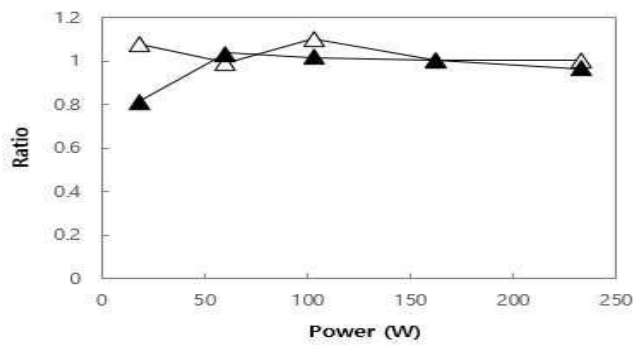
도면5



도면6



(A)

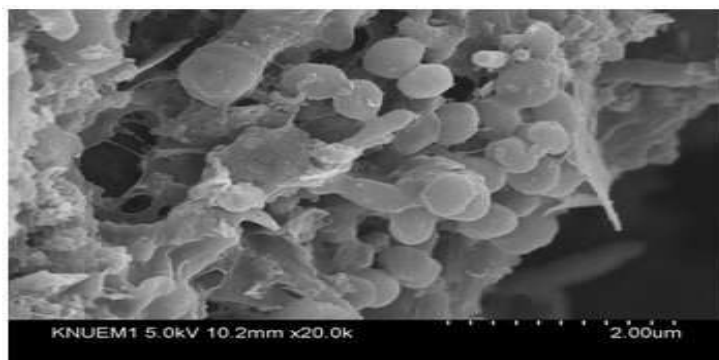


(B)

도면7



(A)



(B)