

1. 들어가며

최근 폐쇄성수역에서의 부영양화의 원인 중 하나인 인을 하수로부터 제거할 필요성이 대두되고 있고 생물탈인법, 응집제첨가활성슬러지법 등 다양한 연구가 시행되고 있다. 이러한 하수도의 고도처리방법에 의해 인은 제거되지만, 그것들은 전부 슬러지에 누적되기 때문에 슬러지의 인 농도는 더욱 증가한다. 또한 하수슬러지 소각재(이하, 소각재)는 슬러지를 탈수하고, 소각 처리한 것이기 때문에 인은 더욱 농축되고, 이는 저품질의 인 광석과 같은 정도의 인을 함유하게 된다. 소각재는 매일 일정량 발생하기 때문에 안정적 공급이 가능한 하수도가 가지는 유용한 자원 중의 하나이다.

인은 부영양화를 일으키는 원소이지만, 인간의 생활에 없어서는 안될 중요한 자원으로 농업·의약 분야에서는 널리 이용되고 있다. 그러나 일본에는 인의 자원인 인광석이 거의 없고 전량을 해외로부터 수입에 의존하고 있다. 그 인광석도 매장량과 생산량의 관계로 볼 때 경제적 매장량은

하수슬러지 소각재로부터의 인과 알루미늄의 자원회수



글 高橋 泰弘(Yashuhiro Takahashi) _ 가와사키 시청 이리에자키 소고 슬러지센터

2045년에 고갈되어 그 후 채굴이 곤란하게 될 것으로 예측되고 있다.

따라서 소각재로부터 인을 회수하는 것은 효율적인 동시에 유한한 인 자원의 고갈을 막는 유효한 방법으로 생각되어 검토를 해 왔다. 그 과정에서 소각재를 알칼리 용액 중에서 교반하면 인과 알루미늄이 선택적으로 용출되는 것을 보고했다. 소각재로부터 용출한 인을 회수하는데 있어 첫 번째로 고려한 것은 자원으로써 재이용하기 쉬운 형태로 회수하는 것이다. 일본에서는 인의 원료인 인 광석을 전량 해외로부터 수입하고, 그 80%를 비료로써 이용하고 있다. 이 때문에 인을 비료로써 회수하면 인의 자원순환이 무리 없이 실시되리라고 생각되어 인산칼슘으로써 회수하는 것을 시도하였다. 그리고 알칼리 용출로 얻어진 인과 알루미늄을 포함한 용액으로부터 알루미늄을 유기용매로 추출하는 것으로, 인과 알루미늄을 분리시켜 인은 인산칼슘으로, 알루미늄은 황산알루미늄으로 회수하는 방법을 고안했다. 그러나 공정이 복잡하고 유기용매 등의 시약을 사용한다는 점에

Element	P	Al	Si	Fe	Ca	Zn	Cu	Mn	Cr	Ni	Pb	As	Cd	Se
Incinerator Ash	65,000	68,000	220,000	62,000	47,000	2,500	1,200	1,000	300	160	160	34	4.1	<2.5

표 1) Chemical Composition of Incinerator Ash of Sewage

서 폐수처리, 약품관리에 비용이 들고, 덧붙여 약품비용이 많이 들 것으로 예상되었다. 그래서 이번에는 유기시약이 아니라 무기시약만을 사용하여 알칼리 용출액으로부터 인을 침전 시킴으로써 인과 알루미늄을 분리시켜 인은 인산칼슘으로, 알루미늄은 알루미늄산나트륨용액으로 회수하는 검토를 실시하였다. 이 방법으로 보다 간편한 공정으로 유기시약을 사용하지 않고 약품비용도 이전의 1/4로 절감이 가능하게 되어 보다 실용적인 인, 알루미늄 회수방법을 알 수 있게 되었다.

2. 실험방법

(1) 시료 및 측정방법

● 시료

실험에 이용한 소각재는 가와사키시 하찌에사키 종합 슬러지 센터에서 채취한 것을 사용했다. 소각재의 구성성분을 표 1)에 나타내었다.

● 측정방법

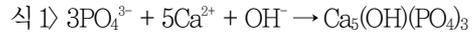
전체 분석은 JIS K 0102법에 기초하여 실시하였다. 인의 정량 분석은 몰리브덴청 흡광광도법에 의해, 시마리츠 제작소의 가시외분광계 UV-2200을 이용하여 측정하였다. 또한 알루미늄, 칼슘, 기타 중금속은, 시마리츠 제작소의 원자흡광분석계 AA-6800을 이용하여 측정하였다.

(2) 인 회수실험

표 1)에 나타내었듯이 소각재에는 크롬 등 유해한 중금속이 포함되어 있지만, 수산화나트륨 등의 알칼리 용액 중에서 교반되어 인과 알루미늄이 선택적으로 용출된다는 것은 이미 보고되었다. 본 논문에서는 알칼리 용출에서 얻어진 용액(이하, 알칼리 용출액)으로부터 인과 알루미늄을 분리·회수하는 방법에 관해 보고하고자 한다.

● 원리

알칼리 용출액은 고알칼리이기 때문에, 칼슘을 첨가하면 식 1)에 의해, 인과 인산칼슘[하이드록실 아파타이트 (HAp)Ca₅(OH)(PO₄)₃]으로 되고, 보라색의 침전을 발생시킨다.



한편 알루미늄은 칼슘과 거의 반응하지 않고, 알루미늄산나트륨으로써 용액 그대로 존재한다는 점에 기인하여 침전된 인산칼슘을 회수하여 인과 알루미늄을 분리하는 것이 가능한 것으로 사료된다.

● 알칼리 용출액

알칼리 용출액(20w/v%)은, 물에 소각재를 200g/l⁻, 수산화나트륨 농도를 4%, 40℃에서 1시간 교반시켜 여과한 것을 사용했다. 마찬가지로 알칼리 용출액(40w/v%)은 물에 소각재를 400g/l⁻, 수산화나트륨 농도를 8%, 40℃에서 1시간 교반시켜 여과한 것을 사용했다.

주요 분석결과를 표 2)에 나타내었다.

(mg/l⁻)

	pH	P	Al	Zn	Pb	As	Se
20w/v%	12.5	7,300	5,400	<2	<2	0.3	0.4
40w/v%	12.7	14,000	6,700	<2	<2	0.6	0.6

표 2) Contents of Alkali Eluate

① pH와 인, 알루미늄 회수율

칼슘을 첨가할 때 알칼리 용출액의 pH가 인, 알루미늄의 회수율에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위해 알칼리 용출액을 pH미조정(Run 1)과 20% 수산화나트륨으로 pH13으로 조정(Run 2)했을 때의 비교실험을 실시했다. 알칼리 용출액(20w/v%) 100ml에 알칼리 용액 중의 인에 대해 이론량(HAp)을 생성하는데 필요한 양; Ca/P의 mol 비=1.67)의 염화칼슘 수용액(4.4g/물 30ml)을 첨가하여 1시간 교반하고 원심분리 후 여과했다.

② 수산화칼슘에 의한 인 회수

앞의 실험에서는 칼슘원으로써 염화칼슘을 사용했지만, 여기에서는 수산화칼슘에 의한 인회수를 시험했다. 수산화칼슘은 물에 녹기 어려워 알칼리 용출액 중의 인과의 반응성은 염화칼슘보다 낮다고 생각했기 때문에, 첨가하는 칼슘은 알칼리 용액중의 인에 대해 이론량의 1.2배가 되고, 교반시간은 마찬가지로

가지로 1시간으로 했다(Run 3). 이 실험은 실험 ①과 마찬가지로의 규모로 실시했다. 비교를 위해 pH13으로 조정후, 칼슘량을 이론값의 1.2배인 염화칼슘 수용액을 첨가한 실험(Run 4)도 실시했다.

③ 최적 수산화칼슘 첨가량

위의 실험 ②에서는 수산화칼슘량을 이론량의 1.2배로 하여 실험을 실시했지만, 칼슘 첨가량의 증대가 인 회수율, 알루미늄 손실률, 인산칼슘의 인, 알루미늄 함유율에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 실험을 실시했다. 수산화칼슘 첨가량은 이론량의 1.2배(Run 5), 1.5배(Run 6), 2배(Run 7)로 하고 교반시간은 마찬가지로 1시간으로 했다.

④ 교반시간

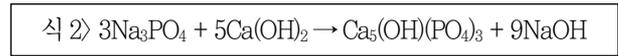
인과 수산화칼슘과의 반응에 필요한 시간을 조사하기 위해 교반시간과 인 농도의 관계를 조사하고, 알루미늄에 관해서도 마찬가지로 조사했다. 또한 알칼리 용출액의 인 농도에 의해 최적반응시간이 다른가를 조사하기 위해 소각재 농도 20w/v%의 알칼리 용출액과 40w/v%의 알칼리 용출액, 2종류로 실험을 실시했다(Run8, 9). 실험조건은 알칼리 용출액 100ml에 이론량의 1.2배의 수산화칼슘을 더해 1~16시간 교반하고 인산칼슘여과 후의 여액의 인, 알루미늄 농도를 측정했다.

⑤ 수산화칼슘 첨가방법의 검토

인과 수산화칼슘과의 반응시간을 단축시킬 목적으로 수산화칼슘의 첨가방법을 분말에서 물에 현탁시키는 방법으로 변경하여 실험(Run 10)을 실시했다. 소각재 농도 40w/v%의 알칼리 용출액 100ml에 인에 대해 이론량의 1.2배의 수산화칼슘을 물에 현탁(6.7g/물 20ml)시켜 첨가 후 1~5시간 교반시켜 용액중의 인, 알루미늄 농도를 측정했다(표 3).

⑥ 알칼리 용출시에 사용하는 수산화나트륨량의 절감

알칼리 용출액에 수산화칼슘을 더해 인을 회수하면 식 2)의 반응에 의해, 알칼리 용출시 소비된 수산화나트륨의 일부가 재생된다.



이로 인해 인 회수후의 여액을 다시 알칼리 용출액으로 하여 사용함으로 인해, 용출시 새로 첨가하는 수산화나트륨량을 절감하는 실험을 실시했다.

그림 1)에 나타난 연속실험을 상정하여, 실험은 소각재 농도 40w/v%의 알칼리 용출액으로부터 인 회수 후의 여액(인 농도 50mg/l)과 알칼리 용출 후의 소각재를 재와 동량의 물로 씻어 흘린 세정수(인 농도 6,800mg/l)를 합친 용액(인 농도 2,600mg

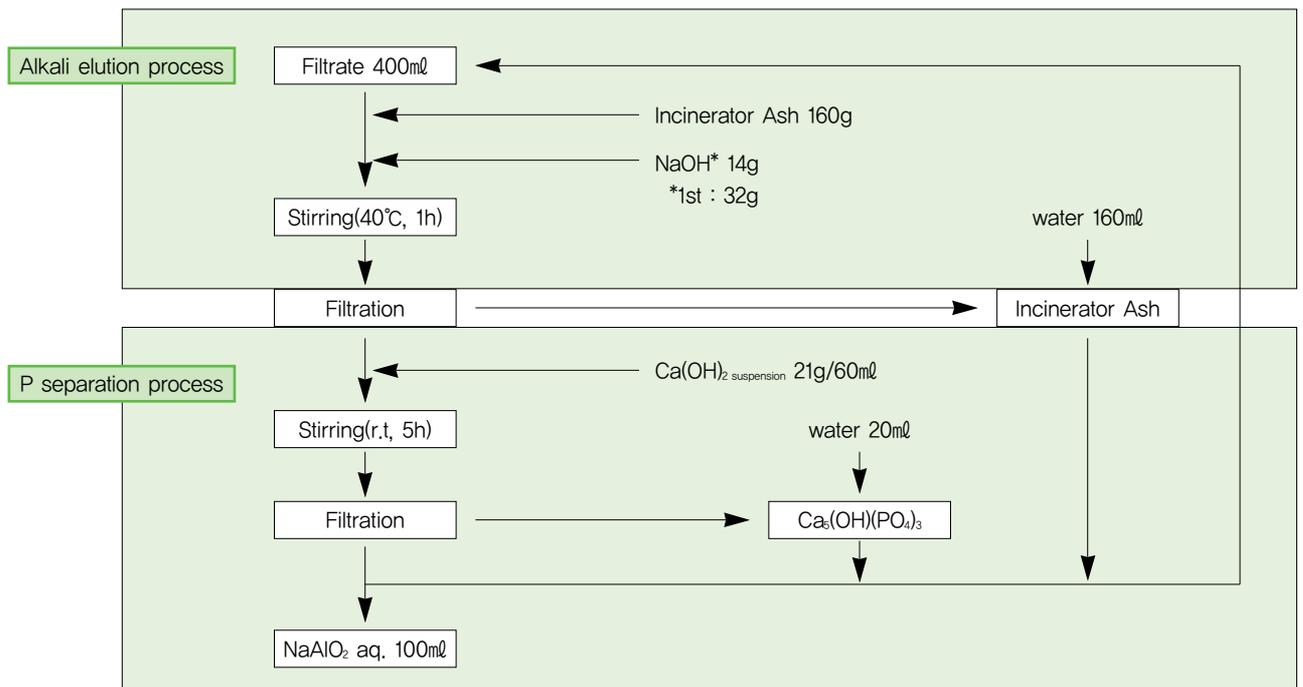


그림 1) Flow of continual recovery of P, Al

/l) 가운데 100ml를 사용하여 실시했다. 소각재를 농도 40w/v%가 되도록 첨가하고, 새로운 수산화나트륨 2.5~4.5%량을 첨가해 통상 40℃, 1시간 교반하여 용출을 실시했다.

⑦ 연속회수실험

실험 ⑥으로부터, 인 회수 후의 여액을 알칼리 용출 시에 사용함에 따라 수산화나트륨의 소비량을 절감할 수 있다는 점으로부터, 그림 1)에 나타난 Flow에 따라 연속실험을 실시했다. 첫 번째 공정은 알칼리 용출로, 최초에는 물 400ml에 소각재를 160g, 수산화나트륨 32g을 첨가해 알칼리 용출을 실시했다. 두 번째 이후는 수산화나트륨을 약 60% 절감하여 14g으로 실험을 실시했다. 인산칼슘 회수 후의 여액은 알루미늄산나트륨용액으로써 일부 회수하고, 나머지 전체는 다음 알칼리 용출에 사용했다. 알칼리 용출 후의 재는 재와 동량의 물로 세정하고, 마찬가지로 인산칼슘도 물로 세정하여, 세정액은 모두 인산칼슘여액(알루미늄산나트륨수용액)에 첨가했다.

3. 결과 및 비교

(1) pH와 인, 알루미늄 회수율에 관해

pH를 조정하지 않고 염화칼슘을 첨가했을 때와 pH를 13으로 조정 후 염화칼슘을 첨가했을 때의 결과를 표 3)에 나타내었다.

알칼리 용출액의 pH는 12.5였지만 첨가한 염화칼슘 수용액의 pH가 9.4였다는 점에서 pH 미조정시는 칼슘 첨가 후의 여액의 pH는 11.6이 되었다. 생성된 인산칼슘은 침강성이 나쁘고, 2시간 방치해도 거의 분리되지 않아, 원심분리 후 여과하여 인산칼슘을 회수했다. 여과에 필요한 시간은 3시간 이상이고, 회수물은 많은 물을 포함하고 있다. 그에 반해 pH를 13으로 조정 후 실험에서는 인산칼슘의 침강성은 약간 좋아져, 3시간 후에는 고액계면을 확인할 수 있었지만, 여과에는 많은 시간을 필요로 했다.

표 3)에 의해 pH를 조정하지 않으면 인은 거의 100% 회수할 수 있지만 알루미늄도 약 65%가 침전하였다. pH를 13으로 조

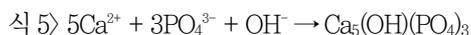
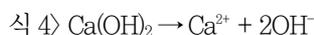
정한 고알칼리 조건 하에서 염화칼슘 수용액을 첨가하면 인의 회수율은 약 89%가 되고, pH 미조정시와 비교하면 약간 악화되었지만 인산칼슘 회수 후의 여액에는 많은 알루미늄이 포함되어 있었다(Al 손실률 8.9%). pH를 13으로 하여 칼슘과 알루미늄(알루미늄산)과의 식 3)의 부반응을 억제함에 따라, 인산 칼슘과 반응했다고 사료된다.



이상의 결과로부터, 알칼리 용출액(인, 알루미늄 혼합액)으로부터 각각을 효율 좋게 분리·회수하는데는 pH 미조정시보다도 고알칼리측(pH 13)으로 조정 후의 것이 좋다는 것을 알 수 있었다.

(2) 수산화칼슘에 의한 인 회수

pH를 조정하지 않고 수산화칼슘을 첨가한 결과와 pH를 13으로 조정 후 염화칼슘을 첨가한 결과를 표 4)에 나타내었다. 수산화칼슘을 첨가하여 얻어진 인산칼슘은 염화칼슘 때와 비교하여, 침강성이 좋고 여과시간도 5분 정도로 대폭 개선되었다. 염화칼슘 수용액을 사용하면 염화칼슘 수용액 중의 염화칼슘은 전부 분리되기 때문에 다량으로 존재하는 칼슘이온과 알칼리 용출액 중의 인산이온이 한번에 반응하여, 미세한 입자의 인산칼슘이 생성되어 침강성, 여과성 모두 나빠지는 결과가 되었다고 생각되어진다. 그에 반해 수산화칼슘을 첨가했을 때는 수산화칼슘이 물에 용해도가 낮고, 물에 미량밖에 용해하지 않고 조금씩 식 4)의 반응이 일어난 후 식 5)의 반응이 일어나, 한번에 미세한 입자의 인산칼슘이 생성되지 않고 서서히 인산칼슘이 생성되고, 그것이 인산칼슘 또는 미반응 수산화칼슘 표면에 부착하여, 입자가 성장해 가기 위한 침강성, 여과성이 양호한 인산칼슘이 생성된다고 사료된다.



	pH	Filtrate(ml)	P		Al	
			Concentration(mg/l)	Recovery(%)	Concentration(mg/l)	Al loss(%)
Alkali elution	12.5	-	7,300	-	5,400	-
CaCl ₂	11.6	85	15	99.8%	2,200	65%
pH13CaCl ₂	13.2	123	670	88.7%	4,000	9%

표 3) Relation between pH of alkali eluate and P, Al recovery

첨가하는 칼슘량을 이론값의 1배에서 1.2배로 증가했기 때문에 인회수율은 약 96%로 양호해졌다. 또한 수산화칼슘은 조금씩 반응하기 때문에 칼슘량이 과잉임에도 불구하고 칼슘과 알루미늄(알루미늄산)과의 부반응을 억제하는 것이 가능해 칼슘은 선택적으로 인과 반응했다고 사료된다.

비교를 위해 pH13으로 조정된 후 염화칼슘 수용액을 첨가한 실험에서는, 첨가하는 칼슘양이 이론값의 1배에서 1.2배로 증가했기 때문에 인회수율은 거의 100%로 양호한 결과가 얻어졌지만, 과잉으로 첨가한 칼슘이 알루미늄과 반응해버려 43%의 알루미늄이 침전해버렸다. 이상의 사항으로부터 염화칼슘에서는 pH를 13으로 조정해도 칼슘이 과잉으로 존재하면 알루미늄과 반응해버리고, 게다가 생성한 인산칼슘은 수분을 많이 포함하고 있고 여과성도 나빠진다는 것을 알 수 있었다.

(3) 최적 수산화칼슘 첨가량에 관해

인산칼슘 여과 후의 여액의 인, 알루미늄 농도와 칼슘 첨가량의 관계를 그림 2)에 나타낸다. 수산화칼슘을 과잉으로 첨가하면 첨가할수록 인의 회수는 양호해지지만 알루미늄도 함께 침전을 하고 농도는 저하하는 결과를 낳았다. 칼슘은 주로 인과 반응하여 과잉분이 알루미늄과 반응했다고 사료된다.

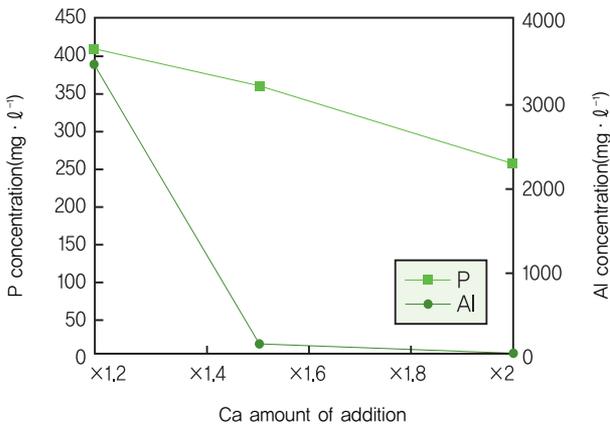


그림 2) Relation between Al concentration and Ca amount of addition

	pH	Filtrate(ml)	P		Al	
			Concentration(mg/l)	Recovery(%)	Concentration(mg/l)	Al loss(%)
Alkali elution	12.5	-	7,300	-	5,400	-
CaCl ₂ ×1.2	13.5	93	350	95.5%	5,000	14%
pH13CaCl ₂ ×1.2	13.2	118	1	100%	2,800	43%

표 4) Comparison between Ca(OH)₂ and CaCl₂

다음으로, 얻어진 침전물의 주요한 함유성분을 표 5)에 나타낸다.

표 5)으로부터 칼슘 첨가량이 많을수록 미반응 수산화칼슘이 많이 존재한다는 점으로부터 인산칼슘의 인 함유율이 저하했다. 또한 과잉으로 첨가한 칼슘은 알루미늄과 반응하기 때문에 알루미늄 함유율은 증가하는 결과가 되었다.

	yield(g)	P(%)	Al(%)
×1.2	3.6	12.2	0.8
×1.5	4.1	11.5	1.1
×2	5.2	8.5	2.3

표 5) Contents of P, Al in the precipitate

(4) 교반시간에 관해

알칼리 용출액에 수산화칼슘을 첨가한 후 인, 알루미늄 농도와 교반시간의 관계를 그림 3)에 나타낸다.

인 농도는 소각재 농도 40w/v%의 알칼리 용출액이 20w/v%에 비해 2배 높지만, 양쪽 모두 칼슘과 급격히 반응하여 1시간에 약 50%, 3시간 후에는 약 98%가 침전하고, 교반을 5시간 진행하면 인회수율은 거의 100%가 되었다. 회수율에서는 차이를 확인할 수 없었지만, 5시간 후의 인 농도는 소각재 농도 40w/v%는 37mg/l, 20w/v%는 1mg/l로 차이를 확인할 수 있었다. 그 이유로써 나트륨농도의 차이가 고려된다. 소각재농도 40w/v%는 20w/v%와 비교해 알칼리 용출시에 사용하는 수산화나트륨량도 2배라는 점에서 나트륨 농도도 2배 높다. 나트륨이온은 인산칼슘의 생성억제작용을 나타낸다는 점으로부터 이것이 요인 중 하나라고 사료된다. 생성된 인산칼슘의 성상은 차이는 보여지지 않았지만 탈수성, 침강성 모두 양호했다.

알루미늄은 모두 수산화칼슘 첨가직후에 반응하여, 10% 정도가 침전하지만 1시간 이후에는 거의 반응하지 않아 알루미늄은 약 85%가 잔존하는 결과가 되었다.

이상의 결과로부터, 알칼리 용출액으로부터 인을 회수할 때 칼슘 첨가 전의 인 농도와는 관계없이 5시간 교반을 실시하면 거의 100% 인을 회수할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

(5) 수산화나트륨 첨가방법의 검토

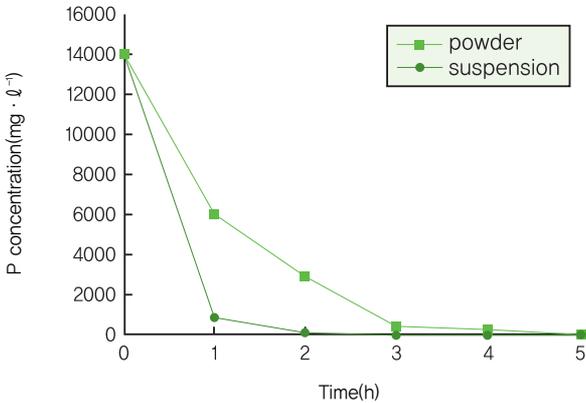


그림 3) Comparison of suspension and powder of calcium hydroxide

실험 ⑤로부터 인을 거의 100% 회수하는 데는 교반시간이 5시간 필요하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 첨가하는 수산화칼슘을 분말상에서 물에 현탁시킴에 따라, 알칼리 용출액 중에서 칼슘을 균일하게 분산시켜 인과의 반응을 촉진시킴에 따라, 필요한 교반시간을 단축할 수 있다고 생각했다. 수산화칼슘을 분말인체로 첨가한 결과와 현탁시켜 첨가한 결과를 그림 3)에 나타내었다.

(6) 알칼리 용출시에 사용하는 수산화나트륨량의 절감

재용출시에 첨가한 수산화나트륨량과 인용출결과를 그림 4)에 나타낸다.

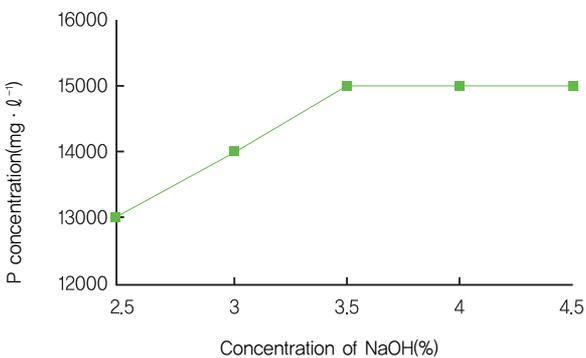


그림 4) Relation between P concentration and NaOH amount of addition in the re-elution

그림 4)로부터 재용출시에는 3.5%량의 수산화나트륨을 더하면, 알칼리에서 용출하는 인을 거의 용출하는 것이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 인 회수 후 여액을 재이용하여 알칼리 용출시에 사용하는 수산화나트륨을 약 60% 절감하는 것이 가능하게 되었다.

(7) 연속실험에 관해

10회의 연속실험결과를 뒤의 표 6)에 나타내었다. 인산칼슘 회수 후의 여액을 다음 알칼리 용출에 연속 사용함에 따라, 수산화나트륨 사용량을 60% 절감해도 소각재로부터의 인, 알루미늄 용출농도는 저하되지 않았다. 연속실험을 실시함에 따라 알루미늄의 회수물(알루미늄산나트륨 수용액)농도는 서서히 높아지고, 정상상태를 나타낸 6회째 이후는 알루미늄 농도가 17,000mg/l에서의 안정한 회수가 가능해졌다. 6회째 이후의 인 평균회수율은 97%이고, 회수한 인산칼슘의 분석결과를 표 7)에 나타내었다.

인 회수물은 인으로써 12%, 인산으로 환산하면 36% 포함하게 되어 고함유율이었다. 기타 칼슘이 29%로 많고 불순물인 알루미늄은 2.8% 포함되어 있었다.

	yield(g)	P	Ca	Al	Fe	Zn	As	Se
Average of 6th~10th	34.0	120,000	290,000	280,000	55	6	3	3

표 7) Contents of calcium phosphate

(8) 인 회수물에 관해

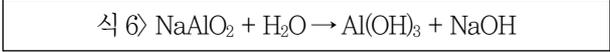
회수한 인산칼슘은 인산으로써 36% 포함되어 있고, 이는 비료으로써 고함유율의 부류에 속한다. 게다가 전체 인이 구연산용성이라는 점에서 비료효과는 높다고 사료된다. 회수된 인산칼슘은 물에 녹기 어려운 불용성이기 때문에 발 등에서 사용해도 우수로 인해 인이 환경 중에 흘러나가는 일은 없기 때문에 부영양화를 일으키지 않는 환경에 이로운 비료이고, 또한 알칼리성을 나타내기 때문에 일본에 많이 존재하는 화산회성의 산성토양의 중화에도 역할을 할 수 있다고 사료된다. 인산칼슘에는 불순물로서 알루미늄이 포함되지만, 알루미늄은 원래 토양 중에는 5~12%정도로 비교적 많이 존재하기 때문에 비료로서의 효과에는 영향이 없다고 사료된다. 비료단속법에 기초하여 보통 비료의 중금속에 관해 규제는 카드뮴, 비소 모두 규제값을 크게 하향하고 있고 니켈, 크롬, 납, 수은에 관해서는 정량 한계값 이하였다. 이상의 사항으로부터 비료로서 충분히

기대할 수 있고 실제로도 양호한 결과가 얻어진다. 또한 비료 이외의 용도로써 사료, 인광석 대체품 등이 고려된다. 일반적으로 인산칼슘은 사료첨가물로써도 사용되고 있다. 농재수산성령에서 정한 사료첨가물 중에는 미네랄로써 수산화알루미늄이 있다는 점 및 알루미늄을 많이 포함하거나 인산반토광석도 사료로써 사용되고 있다는 점으로부터 인회수물 중에 아주 소량의 알루미늄이 포함되어 있어도 문제없다고 사료된다. 또한 인산칼슘이 인광석 대체품으로써 리사이클 할 수 있으면 천연자원을 소비하지 않고 거의 전 인 제품을 제조가능하게 된다.

(9) 알루미늄 회수물에 관해

이번 소각재로부터 알루미늄산나트륨 수용액으로써 알루미늄을 회수했다. 알루미늄산나트륨은 PAC(폴리염화알루미늄), 황산반토와 마찬가지로 알루미늄계 응집제로써의 이용이 고려된다. 특히 하수처리, 슬러지 처리시설에서 회수한 알루미늄산나트륨을 사용함에 따라, 배수중의 인을 제거하는 것이 가능하기 때문에 폐쇄성 수역에 부영양화방지에 역할을 할 수 있다. 알루

미늄에 의해 제거된 인은 인산알루미늄으로써 존재하기 때문에 알칼리에 의해 용출되고, 인은 회수되어 인 제거에 사용한 알루미늄은 회수가능하다는 것을 확인 할 수 있다. 또한 알루미늄산나트륨은 식 6)에 의해 가수분해 되어 수산화알루미늄과 수산화나트륨이 생성된다.



이 때문에 현재, 알루미늄산나트륨용액으로부터 공업원료로 이용하기 쉬운 수산화알루미늄으로써 회수하는 것뿐만 아니라 재생된 수산화나트륨에 의한 알칼리 용출시 새로이 드는 약품비의 절감을 위한 실험도 실시하여 양호한 결과를 얻고 있다.

(10) 약품비용에 관해

소각재로부터 인과 알루미늄을 회수하는데 사용하는 약품은 수산화나트륨과 수산화칼슘의 2종류이고, 모두 공업용으로 사용되고 있다는 점에서 비교적 가격이 저렴하다. 특히 수산화칼슘의 가격은 수산화나트륨의 약 1/2이고 1kg당 23~28엔 정

	Filtrate (ml)	pH	P			Al		Al loss (%)
			Concentration (mg/l)	Amount (mg)	Recovery (%)	Concentration (mg/l)	Amount (mg)	
1st Eluate	310	14.0	12,000	3,700		7,600	2,400	
1st Eluate	345	14.4	58	20	99%	5,200	1,800	75%
2nd Eluate	310	13.3	15,000	4,700		12,000	3,700	
2nd Eluate	335	14.5	110	37	99%	8,800	2,900	78%
3rd Eluate	310	13.0	15,000	4,700		15,000	4,700	
3rd Eluate	330	14.4	300	99	98%	11,000	3,600	77%
4th Eluate	307	12.9	15,000	4,600		16,000	4,900	
4th Eluate	335	14.3	270	90	98%	13,000	4,400	90%
5th Eluate	320	13.0	15,000	4,800		18,000	5,800	
5th Eluate	350	14.4	330	120	98%	15,000	5,300	91%
6th Eluate	315	12.9	14,000	4,400		20,000	6,300	
6th Eluate	344	14.9	400	140	97%	16,000	5,500	87%
7th Eluate	315	13.0	14,000	4,400		21,000	6,600	
7th Eluate	343	14.4	370	130	97%	17,000	5,800	88%
8th Eluate	314	13.1	14,000	4,400		21,000	6,600	
8th Eluate	340	14.1	400	140	97%	17,000	5,800	88%
9th Eluate	312	13.1	14,000	4,400		22,000	6,900	
9th Eluate	340	14.5	430	150	97%	17,000	5,800	84%
10th Eluate	310	13.3	15,000	4,700		22,000	6,800	
10th Eluate	338	14.5	360	120	97%	18,000	6,100	90%

표 6) Result of continual recovery of P, Al

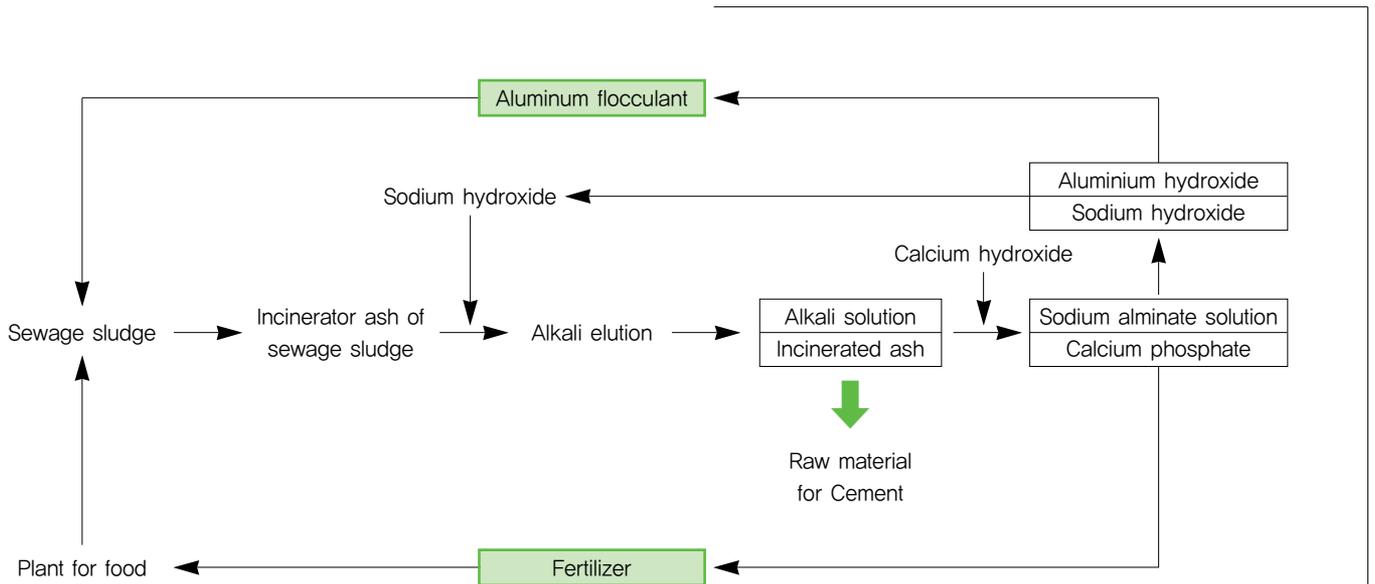


그림 5) Flow of recycle on P and Al

도로 저렴하다. 인을 인산칼슘으로써 회수함에 따라, 수산화나트륨 사용량을 60% 절감할 수 있기 때문에 소각재 1톤을 처리하는데 필요한 시약은 수산화나트륨 88kg, 수산화칼슘 130kg이다. 또한 그때 얻어지는 인산칼슘은 (7)연속실험결과로부터 210kg으로 계산된다. 현재 검토 중인 알루미늄의 회수방법을 채택하면, 알루미늄산나트륨으로부터 수산화알루미늄을 생성할 때에도 수산화나트륨이 재생됨에 따라 이론상은 수산화나트륨을 사용하지 않고 수산화칼슘만으로 인, 알루미늄의 회수가 가능하다. 실제로는 각종과정에서 손실이 고려되기 때문에 약간의 수산화나트륨을 보충할 필요가 있다고 사료되지만 약품비로써는 고가인 수산화나트륨을 사용하지 않는 것만으로도 경비를 대폭 절감하는 것이 가능하다고 사료된다.

4. 결론

소각재를 알칼리 용출시켜 인, 알루미늄을 회수하는 실험을 실시한 결과 아래와 같은 결론이 얻어졌다.

- (1) 알칼리 용출액은 pH가 13이하에서는 칼슘을 더했을 때, 인만이 아니라 알루미늄도 침전해버린다는 것을 확인할 수 있었다.
- (2) 알칼리 용출액에 칼슘원으로써 수산화칼슘을 사용하면 pH 조정 없이 알루미늄의 침전을 억제하는 것이 가능해, 인과 알루미늄의 분리가 가능하게 되었다.
- (3) 칼슘원으로써 염화칼슘만이 아니라 수산화칼슘을 사용함에 따라 침강성, 여과성이 양호하고 인산칼슘을 생성할 수 있었다.

- (4) 알칼리 용출액 중의 인에 대해 이론량의 1.2배의 수산화칼슘을 물에 현탁시켜 첨가한 후, 5시간 교반시키는 것이 가장 효율적인 조건이었다.
- (5) 인 회수 후 여액을 재이용함으로써 알칼리 용출에 필요한 수산화나트륨의 약 60%를 절감하는 것이 가능하게 되었다.
- (6) 연속실험에서는 평균 인 회수율이 97%로 양호한 결과가 얻어졌다.
- (7) 회수한 인산칼슘은 인이 12%, 인산으로 환산하면 36%나 포함되어 있으며 100% 구연산 용성이고 비료로써 충분히 기대할 수 있다.
- (8) 회수한 알루미늄산나트륨용액은 알루미늄 농도가 17,000mg/l에서 안정적인 회수가 가능하고, 회수물은 응집제로써 이용이 고려된다.
- (9) 계산상, 소각재 1톤을 처리하는데 수산화나트륨 88kg, 수산화칼슘 130kg을 사용하여 인산칼슘이 210kg 얻어진다.

5. 맺음말

하수슬러지 소각재로부터 유해한 중금속을 용출시켜 인과 알루미늄을 선택적으로 회수하는 것이 가능하게 되었다. 간단한 공정으로 저렴한 시약만을 사용하고, 또한 자원으로써 재이용하기 쉬운 형태의 회수가 가능하게 되었기 때문에 보다 실용화에 가깝다. 이제부터 위의 그림 5)에 나타난 순환형사회에 공헌할 수 있는 Recycle Flow를 구축하여, 환경보전과 하수도가 가지는 자원의 유효활용, 자원순환의 양립을 지향하고자 한다. ☺