

정수장 슬러지로부터 염소화 반응에 의한 알루미나 회수

연익준 · 이상우 · 김광렬

충북대학교 환경공학과
(1999년 7월 23일 접수 ; 1999년 8월 30일 채택)

The Recovery of Alumina from Water Treatment Plant Sludge by Chlorination

Ik-Jun Yeon · Sang-Woo Lee · Kwang-Yul Kim

Dept. of Env. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongu 361-763, Korea
(Received July 23, 1999 ; Accepted August 30, 1999)

Abstract : This study was conducted to recover the aluminum from water treatment plant sludge containing alumina. The optimum reaction conditions about chlorination of sludge with NH_4Cl are as follows: the weight ratio of sludge to NH_4Cl is 4, the reaction time is 60min, and the temperature is 300°C . And the result of leaching time test showed that the highest yield of alumina at 160°C was 96% but the result of leaching test at 160°C was little better than that of leaching test at 100°C while the leaching concentration of HCl was 4N. The optimum reaction conditions of chlorinated sludge with NH_4Cl , gave the highest yield of 95.41% based on aluminum.

I. 서론

알루미나는 지각의 구성성분중 약 8%라는 막대한 부존량과 내화도, 열충격, 저항성이 우수하여 고성능의 내화재료로 사용됨은 물론, 경량성, 내식성, 강도, 좋은 연성 및 가공성으로 인한 구조용 재료나 각종 음료용기로 사용되고 있고 총수요는 세계적으로 연간 200만톤에 이르고 있다.¹⁻³⁾ 따라서 점차적인 수요의 증가에 따라 알루미나의 함량이 대체로 많은 Al_2O_3 수화물 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), silimanit, 명반석 등을 알루미나산 석회법 및 소다석회법 등에 의해 알루미나를 제조하였으며⁴⁾, 저품위 Bauxite나 clay를 대상으로 Al_2O_3 품위를 향상시키거나 고순도 알루미나를 얻으려는 연구가 진행되고 있으며 Bayer법을 비롯하여 정제된 알루미늄염을 열분해하여 고순도 알루미나를 얻는 열분해법, 유기금속의 가수분해법, 에틸렌클로로하이드리드법, 불꽃방전법 등이 있다.⁵⁾ 이중 Bauxite를 원료로 하는 Bayer법이 공업적으로 가장 많이 사용되고 있다.⁶⁾

정수처리에서 발생하는 슬러지는 그 동안 적절하게 처리되지 못하고 하천방류나 투기로 처분되어 방류수역의 수질오염 및 악취유발은 물론 토양, 지하수오염의 2차 공해를 일으켜 최근 심각한 환경문제로 대두되고 있다. 정수장의 수처리 시설은 생물막 및 오폐수기술의 도입으로 날로 고도화되고 있으

나, 배출수 처리시설의 슬러지는 탈수 후 매립에만 의존하고 있는 실정이다. 또한 하수슬러지에 비해 탈수기 이용시 탈수효율 증대나 부피 감량화에 대한 연구가 미비한 상태이고 슬러지의 처분은 대부분 지방자치단체에서 운영관리하고 있는 쓰레기 매립장에 의존하고 있었으나, 쓰레기 매립지의 부족에 따른 매립장의 반입거부로 인해 정수장 운영시 큰 부담을 갖고 있다. 전국에 산재되어 있는 700여 개의 정수장 중 한국수자원공사가 운영하는 16개 정수장에서 발생하는 정수장 슬러지의 양은 정수생산량의 0.06%이고, 발생증가량은 연 6%로서 2000년의 발생량은 685톤/일로 예상되며 매년 슬러지 발생량이 계속 증가할 추세이다.⁷⁾ 이에 따라 1980년대 말부터 정수장 슬러지를 재활용하려는 연구가 내·외적으로 진행되어왔다. 이중 정수장 슬러지중에 존재하는 알루미나 산화물을 선택적으로 분리, 제거하기 위해서는 산과 알칼리에 의한 용출, 소성 후 산에 의한 용출, 석회 또는 석회소오다 소결에 의한 용출 등의 과정에 의한 연구결과들이 보고^{8, 9)}되고 있으나, 산과 알칼리에 의한 용출시 다량의 산과 알칼리의 사용으로 인한 폐산과 폐알칼리 등의 처리와 용출시 발생하는 부식성 가스 등이 큰 문제가 되고 있고, 석회 또는 석회소오다 소결에 의한 용출의 경우 소결온도가 보통 $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 사이의 고온이므로 경제성이 없다.⁸⁾ 이와 관련하여

새로운 방법으로서 염소화 반응이 제안되고 있는데 이는 슬러지의 여러성분중 알루미늄만을 선택적으로 분리 회수하거나 또는 유효성분의 품위를 향상시킬 수 있어 많은 연구자의 관심을 모으고 있으나 염소화 반응에서 염소화제로 사용되고 있는 염소가스나 염화수소가스는 안정성 및 경제성 등의 문제로 인해 공업화가 활성화되지 못하고 있는 실정이다. 그러므로 값싸고 취급이 용이한 새로운 염소제의 개발이 요구되고 있으며 다른 화학 공업 분야에서도 이와 같은 염소제의 수요는 날로 증가되는 추세에 있다.

따라서 정수장에서 발생하는 슬러지의 매립에 따른 환경오염 문제를 감소시키고 또한 부존 자원이 빈약한 국내실정을 고려하여 폐기물의 자원화와 유효금속의 회수 측면에서 슬러지중에 다량 함유되어 있는 알루미늄을 재활용하기 위한 방안으로 탄산소오다 제조공정에서 부산물로 배출되는 염화암모늄을 염소화제로 사용하여 알루미늄을 회수하고자 하였으며, 효과적이고 경제적인 공정을 위하여 염소화반응시 소성반응시간, 소성반응온도, 시료에 대한 염화암모늄의 무게비와 용출반응시 용출용매의 농도, 시간, 온도등을 변수로하여 소성과 용출반응에서 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 검토하였다.

II. 실험방법 및 분석

1. 시료

본 실험에서 사용한 시료는 C시의 정수장 탈수 케이크 슬러지를 105°C에서 항량이 되도록 건조시킨 후 -200mesh로 분쇄하여 데시케이터에서 보관하면서 사용하였다. 염소화제로 사용된 염화암모늄은 NH₄Cl (Shinyo pure chemical Co.)로 순도 99.5%인 특급시약을 사용하였고, carrier 가스로 질소를 시판용 순도 99.9%인 것을 사용하였다.

2. 시료의 분석

시료로 사용한 슬러지는 ICP(Inducted Couples Plasma, Lap 8440, Labtam Co.)로 분석하였으며 SiO₂의 경우 standard method⁹⁾에 따라 중량법으로 분석하였고 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Compositions of Water Treatment Sludge

Comp.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO ₂	MgO	lg.loss	Other
wt%	32.49	1.78	7.40	0.52	0.20	0.18	0.18	57.09	0.16

3. 염화암모늄의 열분해 특성

염소화제로 사용된 염화암모늄의 열분해 특성을 조사하기 위하여 온도상승에 따른 암모니아 기체와 염화수소 기체의 압력변화는 Fig. 1과 같으며, 150°C에서 분해가 시작되어 300°C가 되면서 급격한 분해를 나타내고 340°C에서 분해가 완료되는 것을 알 수 있다.

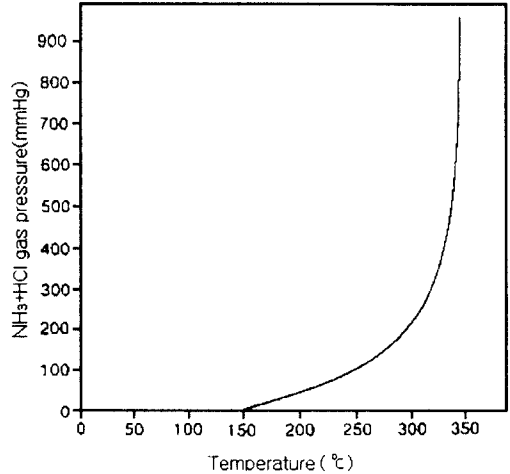


Fig. 1. Gas pressure of NH₃ + HCl vs. temperature.

4. 슬러지와 염화암모늄의 반응성

슬러지와 염화암모늄 혼합물의 열분해 특성을 알아보기 위하여 건조시킨 슬러지와 염화암모늄의 무게비를 1:4의 비율로 균일하게 혼합하여 시료량 22.3239mg, 승온율 10°C/min, 질소가스 유량 100mL/min의 조건으로 TG-DTA(Dupon 2000) 분석한 결과는 Fig. 2와 같으며 204°C에서 작은 흡열 피크와 310°C에서 큰 흡열피크를 나타내고 이 후

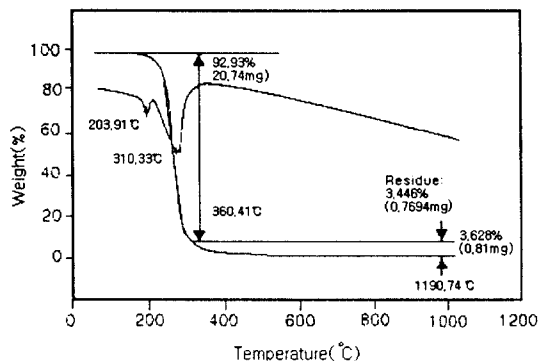


Fig. 2. TG-DTA curve of water treatment plant sludge and NH₄Cl mixture.

완만한 흡열 경향을 나타내고 있으며 혼합물의 반응은 360°C에서 완결됨을 알 수 있으므로 본 연구에서 염소화 반응의 온도는 400°C이하에서 수행하였다.

5. 실험 장치

염소화 반응장치는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 투명한 석영관(φ=3.0cm, L=70cm)을 반응관으로 하여 관형로에 장치하고 반응관 입구와 출구를 실리콘 마개로 막고 여기에 구멍을 뚫어 가스 유입관과 출구관을 각각 고정시켰으며, 파이렉스 유리제 연소용 캡슐에 시료와 염화암모늄의 균일한 혼합물을 담아 반응관의 중심부에 위치 하도록 하였다.

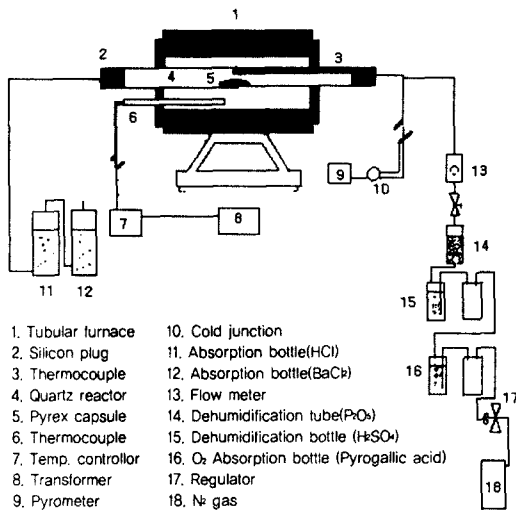


Fig. 3. Apparatus for the chlorination of sludge with NH₄Cl.

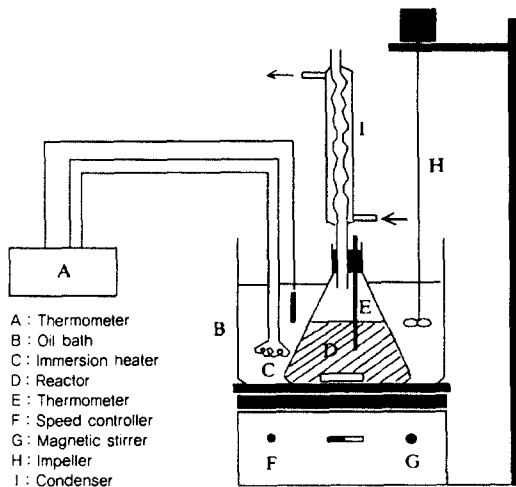


Fig. 4. Apparatus for the leaching experiment.

용출실험에 사용된 장치는 Fig. 4와 같이 가열판이 달린 자석식 교반기위에 2L 용량의 수조를 놓고 식물성 기름을 채운 다음 300mL 용량의 삼각 플라스크를 넣고 여기에 냉각기와 온도계를 각각 장치하였으며 또한 수조에도 온도계를 장치하고 기계식 교반기로 수조내의 기름을 교반하여 기름의 온도가 균일하도록 하였다. 삼각 플라스크내의 용출액의 교반은 자석식 교반기를 이용하여 용액의 교반이 일어나도록 하였다.

실험방법에 대한 전체 공정은 Fig. 5에 나타내었으며 준비된 시료를 700°C로 30min 동안 소성시킨 후 슬러지/염화암모늄의 혼합비를 1:2~1:9로 하여 균일하게 혼합하고 200~400°C의 온도로 15~90min 동안 염소화 반응을 수행하였으며 이 때 질소가스의 유량은 30mL/min로 하였다.

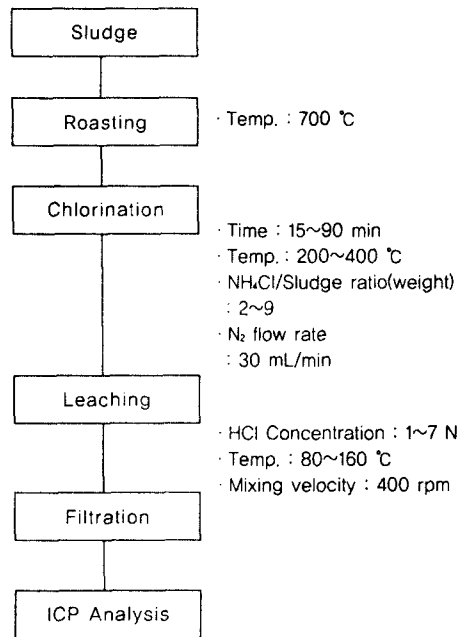


Fig. 5. Block diagram for the recovery of alumina from water treatment plant sludge.

용출실험은 1~7N HCl, 80~160°C의 반응온도의 범위에서 수행하였고 교반속도는 400rpm으로 하였다. 용출이 끝난 용액은 GF/C 필터 (Whatman Cat No. 1822 047)로 여과하여 여액을 ICP로 분석하였으며, 알루미늄의 회수율은 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$\text{알루미늄 회수율(\%)} = \frac{\text{추출액중의 총 알루미늄 양}}{\text{슬러지중의 총 알루미늄의 양}} \times 100 \quad (1)$$

III. 결과 및 고찰

1. 염소화반응

(1) 반응온도와 반응시간의 영향

염화암모늄에 의한 슬러지의 염소화 반응에서 온도와 시간이 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 슬러지 0.5g에 대한 염화암모늄의 무게비를 1:4, 질소가스 유량을 30mL/min의 조건으로 하여 DTA 분석결과에 따라 200~400°C의 온도에서 15~90min로 반응시간을 변화시키면서 각각의 온도와 반응시간에 따른 알루미늄 회수율의 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다.

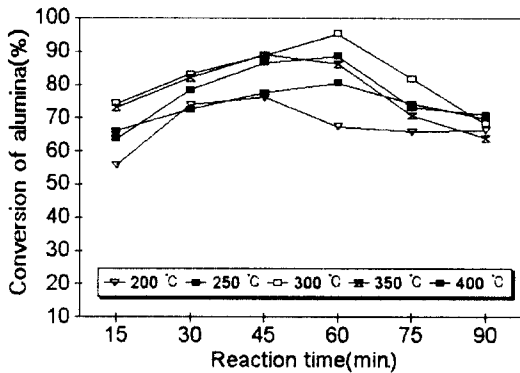


Fig. 6. Yield of alumina depending on the chlorination reaction time and temperature.

최대 회수율은 300°C에서 60min동안 염소화 반응시 95%이었으며 반응온도 250°C와 400°C의 경우에도 역시 60min일 때 각각 80%와 88%의 수율을 나타낸 반면, 200°C와 350°C의 경우 45min에서 76%와 89%의 수율을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 산화 알루미늄의 염소화 반응이 일어나기 위해서는 염화암모늄의 분해가 선행되어야 하며, 염화암모늄의 분해속도가 염소화반응에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 350°C이상의 온도에서 수율이 300°C일 때보다 낮아지는 이유는 염화암모늄의 급속한 분해로 반응초기에 염소가스의 분압이 높아져 배출이 빨라지므로 슬러지와외의 접촉시간이 상대적으로 짧아짐으로써 충분한 반응이 일어나지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 300°C 이상의 온도에서는 반응시간이 60min 이상으로 길어짐에 따라 반응시 생성된 수분이 반응을 일으킴으로써 염소화 반응에 의해 생성된 금속염화물이 다시 산화물로 되면서 순도는 증가하는 반면 회수율은 감소하는 것으로 추정할 수 있다.

(2) 반응온도와 염화암모늄/슬러지 무게비의 영향

반응온도와 염화암모늄/슬러지의 무게비가 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응시간을 60min, 질소가스 유량은 30mL/min로 고정하고 슬러지 0.5g에 대한 염화암모늄의 무게비를 1:2~1:9, 온도를 200~400°C로 하여 반응수율을 검토한 결과는 Fig. 7에 나타내었는데 무게비, 반응온도 300°C 일 때 95%의 최대 수율이 얻어짐을 알 수 있고 400°C의 경우 역시 같은 무게비 1:4일 때 89%의 수율이 얻어졌으며 무게비가 1:4보다 클 경우 수율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 무게비가 1:4이하인 경우 수율은 현저히 감소함을 나타내었다. 이러한 이유는 무게비가 1:4보다 클 경우 시료의 층이 두꺼워짐에 따라 생성된 수분의 확산이 저하되어 염소화된 알루미늄과 다시 반응함으로써 염화물이 산화물로 되기 때문인 것으로 생각할 수 있으며, 무게비가 1:4보다 작은 경우 생성된 염화수소가스의 분압이 작아 염소화 반응이 완전히 일어나지 않기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

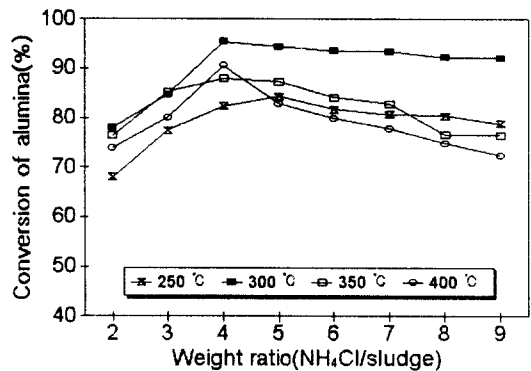


Fig. 7. Yield of alumina depending on the chlorination reaction temperature and mixing ratio (NH₄Cl + sludge)

2. 용매 추출

(1) 용출온도와 시간에 따른 영향

염소화 반응에 의한 생성물로부터 알루미늄을 회수하기 위하여 교반속도 400rpm, 염산의 농도 4N, 용출시간 15~75min, 용출온도 80~160°C의 조건 하에서 용출실험을 한 결과는 Fig. 8과 같다.

용출시간과 용출온도가 증가할수록 알루미늄의 용출율은 증가함을 알 수 있다. 그러나, 높은 용출율을 나타낸 120, 140, 160°C의 경우 대략 용출시간이 60min가 되면 용출율이 일정해 지는 반면 80, 100°C의 경우 용출시간이 길어짐에 따라 용출율이

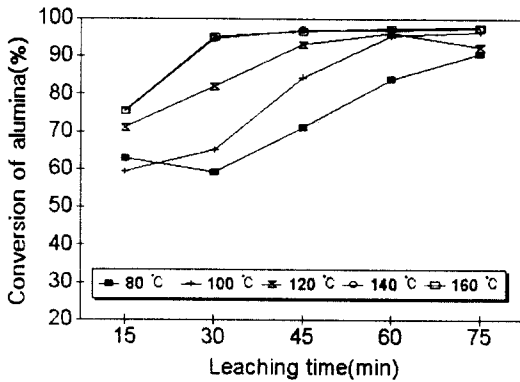


Fig. 8. Leaching efficiency depending on the leaching time and temperature.

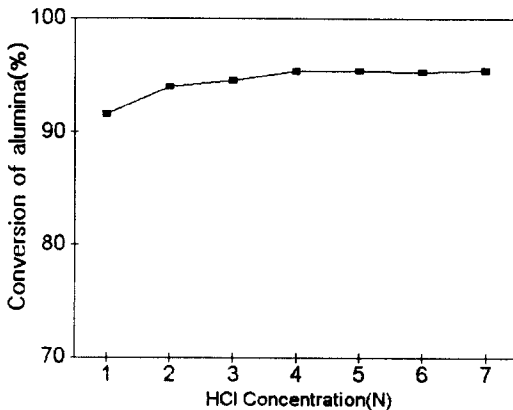


Fig. 9. Leaching efficiency depending on concentration of HCl.

증가하는 경향을 보이고 있어 용출온도가 높을수록 용출시간이 짧고 용출온도가 낮을수록 용출시간이 길어짐을 알 수 있었다. 따라서 염소화 반응 생성물의 회수를 위한 용출온도는 100°C, 용출시간 60min이면 충분할 것으로 사료된다.

(2) 용출액 농도에 따른 영향

용출액으로 사용된 염산의 농도를 1~7N로 변화시켜 용출온도 100°C, 교반속도 400rpm, 용출시간 60min에서 실험한 결과는 Fig. 9에 나타내었으며, 염산의 농도변화에 따른 용출율의 변화는 92~95%로 염산농도가 용출율에 미치는 영향은 큰 차이를 보이지 않았다.

IV. 결론

정수장에서 배출되는 슬러지로부터 염소화반응

으로 알루미늄 회수에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 높을수록 초기 반응속도는 증가하나 350°C 이상에서는 NH₄Cl의 분해 속도가 급격히 증가하여 HCl과 NH₃의 분압이 높아짐으로써 반응에 관계되는 HCl의 배출이 빨라져 알루미늄의 생성율이 낮아지므로 최적온도는 300°C이었다.

2. 소성 반응시간이 증가함에 따라서 HCl과 반응물의 접촉시간이 증가하여 생성율이 증가하나 60min을 기준으로하여 그 이상의 시간에서는 생성율이 감소하였다.

3. NH₄Cl의 무게비가 1:4일 경우 최대 회수율을 나타내었으며 NH₄Cl의 양이 많을 경우 시료층 두께의 증가로 생성된 H₂O의 확산이 저하되어 역반응이 진행되고 NH₄Cl의 양이 적을 경우 미반응율이 증가하는 것으로 나타났다.

4. 염소화된 알루미늄의 회수율은 용출온도와 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이지만 100°C, 60min 이상에서 증가속도가 완만해지는 것으로 보아 용출온도 100°C, 용출시간 60min이면 충분하였다. 또한, 용출액의 농도는 4N 경우 최대로 나타났으며 그 이상에서는 증가율이 완만한 것으로 나타났다.

따라서 슬러지/NH₄Cl의 무게비 1:4, 염소화 반응시 반응온도 300°C, 반응시간 60min, 용출실험시 용출온도 100°C, 용출시간 60min, 용출액의 농도 4N인 조건에서 실험을 한 결과 알루미늄의 최대 회수율은 95.41%로 나타났다.

V. Reference

1. 한국수자원공사, "정수장슬러지 감량화 기초연구", 12, (1995).
2. 김형국외, "고령토로부터 알루미늄 추출에 관한 연구(3), 염산에 의한 추출", Journal of Engineering Research Institute, Yonsei University., Vol.24, No.1 pp. 36-47 (1992).
3. W.H Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", American Ceramic Society, Special Publication (1970).
4. 吉木文平, 鑛物工學, pp.184-186, 技報堂.
5. 劉宰榮, "고순도 알루미늄", Technical Report. No.54, KINITI (1991).
6. W.E. Worrall, "Raw Materials", Maclaren and Sons London (1964).
7. 한국수자원공사, "정수장 배출수의 처리 방안

- 관한 연구(1차년도)", (1990).
8. L. G. Ripley, "Extraction of Alumina from Fly Ash and Furnance Deposits from Hat Greek Coal by the Modified Lime-Sinter Process", Jone Wiley and Sons, Int. Pub. (1978).
9. Andrew D. Eaton et. al., "Standard Methods", 19th edition pp.3-43 (1995).