

폐촉매 부산물로부터 대체 응집제 제조 및 응집성능 평가

Production of Alternative Coagulant Using Waste Activated Alumina and Evaluation of Coagulation Activity

이상원 · 문태섭 · 김효수 · 최명원 · 이대선* · 박상태* · 김창원**,[†]

Sangwon Lee · Taesup Moon · Hyosoo Kim · Myungwon Choi

Deasun Lee* · Sangtae Park* · Changwon Kim**,[†]

엔바이론소프트 · *부산환경공단 · **부산대학교 환경공학과

Environsoft Co. Ltd. · *Busan Environmental Corporation

**Department of Environmental Engineering, Pusan National University

(2014년 6월 18일 접수, 2014년 7월 15일 수정, 2014년 7월 31일 채택)

Abstract : In this study, the production potential of alternative coagulant ($Al_2(SO_4)_3$ solution) having the identical coagulation activity with respect to the commercial coagulant was investigated. The raw material of alternative coagulant was a spent catalyst including aluminium (waste activated alumina) generated in the manufacturing process of the polymer. The alternative coagulant was produced through a series of processes: 1) intense heat and grinding, 2) chemical polymerization and substitution with H_2SO_4 solution, 3) dissolution and dilution and 4) settling and separation. To determine the optimal operating conditions in the lab-scale autoclave and dissolver, the content of Al_2O_3 in alternative coagulant was analyzed according to changes of the purity of sulfuric acid, reaction temperature, injection ratio of sulfuric acid and water in the dissolver. The results showed that the alternative coagulant having the Al_2O_3 content of 7~8% was produced under the optimal conditions such as H_2SO_4 purity of 50%, reaction temperature of 120°C, injection ratio of H_2SO_4 of 5 times and injection ratio of water of 2.3 times in dissolver. In order to evaluate the coagulation activity of the alternative coagulant, the Jar-test was conducted to the effluent in aerobic reactor. As a result, in both cases of Al/P mole of 1.5 and 2.0, the coagulation activity of the alternative coagulant was higher than that of the existing commercial coagulant. When the production costs were compared between the alternative and commercial coagulant through economic analysis, the production cost reduction of about 50% was available in the case of the alternative coagulant. In addition, it was identified that the alternative coagulant could be applied at field wastewater treatment plant without environmental problem through ecological toxicity testing.

Key Words : $Al_2(SO_4)_3$, Waste Activated Alumina, Alternative Coagulant, Optimal Operating Condition, Coagulation Activity

요약 : 본 연구에서는 상용 응집제와 동일한 응집 성능을 확보할 수 있는 대체 응집제(황산알루미늄 용액)의 제조 가능성을 평가하였다. 사용된 대체 응집제 원료는 폴리머 제조 공정에서 발생하는 폐촉매 부산물(Waste activated alumina)이며, 대체 응집제는 1) 강열 및 분쇄, 2) 황산과의 화학적 중합 및 치환 반응, 3) 용해 및 희석, 4) 침전 및 분리과정을 거쳐 제조되었다. 실험실 규모의 autoclave 및 용해조에서의 최적 운전 조건을 도출하기 위해 황산 순도, 반응 온도, 황산 주입비 및 용해조에서의 물 주입비의 변화 등에 따른 대체 응집제 내 Al_2O_3 함량이 분석되었다. 연구 결과, 황산 순도 50%, 반응 온도 120°C, 황산 주입비 5배 및 용해조 물 주입비 2.5배의 조건하에서, 7~8% 범위의 Al_2O_3 함량을 가지는 대체 응집제가 제조된다는 것이 확인되었다. 대체 응집제의 응집 성능을 평가하기 위해 호기조 유출수를 대상으로 Jar-test를 수행한 결과, Al/P의 물비를 1.5 및 2.0으로 주입한 두 가지 경우 모두에서 기존 응집제의 인 제거 성능과 유사하거나 더 높은 제거 성능이 확인되었다. 추가적으로 경제성 평가를 통해 상용 응집제와 비교했을 때 50% 이상의 생산 단가 절감이 가능하였고, 생태독성 평가를 통해 환경적 문제없이 대체 응집제가 실제 하수처리장 또는 폐수처리장에 적용될 수 있는 것이 확인되었다.

주제어 : 황산알루미늄, 폐촉매부산물, 대체 응집제, 최적 생산 조건, 응집 성능

1. 서론

하수처리장의 생물학적 영양염류 제거 공정에서 미처리된 질소 및 인의 유출은 대상 수계의 부영양화를 유발할 수 있기 때문에, 영양염류의 제거 성능은 안정적으로 유지되어야 한다.^{1,2)} 또한 국내 하수처리장의 경우, 유출수 실시간 감시체계인 TMS (Tele-monitoring system)의 가동 및 동절기 시 유출수 영양염류에 대한 유예 기준의 철회로 인해,

처리장 운전자에게 안정적인 운전 성능의 확보는 더욱 중요해지게 되었다. 특히 영양염류 인의 경우, 국내 4대강 본류에 배수구역이 해당되는 처리장을 대상으로 유출수 총인에 대한 규제가 더욱 강화됨에 따라 하수처리장에서의 인의 제거는 처리장 운영에 있어 핵심적 이슈가 되고 있다.³⁾

일반적으로 생물학적 영양염류 제거 공정에서 인의 제거는 생물학적 방법과 화학적 방법으로 구분될 수 있고, 생물학적 인 제거는 반응조 내 특정 미생물이 혐기성 조건에서

[†] Corresponding author E-mail: cwkim@pusan.ac.kr Tel: 051-510-2416 Fax: 051-515-5347

인을 수체에 방출하고, 호기성 조건에서 과량의 인을 체내 흡수한 후 폐기되어 유출수 인 농도를 절감할 수 있는 방법으로,⁴⁾ 운전 조건의 유지가 어렵고 처리수의 수질이 변동될 가능성이 있다는 단점이 있다. 이와 반대로 화학적 인 제거는 약품 주입을 통해 유출수 인 농도를 절감할 수 있는 방법으로, 생물학적 인 제거에 비해 운전 조작이 쉬우며 처리수의 수질을 보장할 수 있을 뿐만 아니라 유출수의 인 농도를 0.5 mg/L 이하로 낮출 수 있다는 장점이 있다.

국내 하수처리장의 경우, 목표 유출수 인 농도를 충족시키기 위해 응집제를 이용한 화학적 방법이 활용되고 있으며,^{5,6)} Al^{3+} 계열의 응집제인 황산알루미늄 용액과 폴리염화알루미늄 용액이 많이 사용되고 있다.^{7,8)} 이들 Al^{3+} 계열의 응집제는 빠른 침전속도, 낮은 알루미늄 잔류율 및 낮은 수온의 조건에서도, 우수한 응집 성능이 유지되는 장점이 있다.⁹⁾ 하지만, 제조 과정을 보면 보크사이트(Bauxite)로부터 고온·고압에서 수산화알루미늄을 추출한 후 황산 또는 염산을 주입하여 황산알루미늄 용액 또는 폴리염화알루미늄 용액을 제조하기 때문에, 제조 공정이 복잡하고 원가가 비싸다는 단점을 가진다.^{9,10)} 이에 몇몇 연구자들은 Al^{3+} 계열의 응집제의 대체하기 위한 하나의 방법으로서, 부산물을 이용한 응집제 개발에 대한 연구를 수행해왔다. 이¹¹⁾는 Al_2O_3 함량이 99% 이상인 폐알루미나를 6.25 μm 이하로 분쇄한 후 황산을 약 2.3배 주입하여 130℃ 조건에서 90분의 반응 시간을 통해 수산화알루미늄의 제조 과정 없이 Al_2O_3 함량이 16.2%인 고체 황산알루미늄 제조에 성공하였다. 하지만, 실제 사용을 위해 정량적으로 투입하기 어려운 고체 황산알루미늄을 제조했고, 액상의 황산알루미늄을 제조하는 데 있어 용해 및 희석을 위한 최적 조건을 제시하지 못한 단점이 있다. 김³⁾은 제철공정에서 생성되는 부산물인 분사된 제강슬래그를 응집제로 사용하여 기존 응집제와의 비교를 통해, 분사된 제강슬래그로 형성된 슬러지의 침강속도가 기존 응집제를 사용한 침강속도보다 10배 정도 빠르다고 보고하였다. 하지만, 대체 응집제의 사용 목적 중 하나인 화학적인 인 제거 성능에 대한 평가 결과를 제시하지 못했다는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 폴리머 제조공정에서 발생하는 폐촉매 부산물을 원료로 하여, 기존 응집제인 황산알루미늄 용액을 대체 가능한 응집제의 개발 가능성을 평가하였다. 폐촉매 부산물을 사용한 대체 응집제는 기존 응집제 제조 원가 대비 경제성 확보를 위해 수산화알루미늄 제조 과정을 생략하여 개발되었고, 일정한 Al_2O_3 함량을 유지할 수 있는 최적 운전 조건을 평가하였다. 그리고 실험실 규모에서 Jar-test를 통해 기존 응집제와 제조된 대체 응집제의 인 제거 성능을 비교 및 평가함으로써 제조된 대체 응집제의 현장 적용 가능성을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 폐촉매 부산물의 특성 및 제조장치

Table 1. Composition of waste activated alumina (unit : wt%)

Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Unnamed mineral
73.65	4.76	0.49	21.10



Fig. 1. Lab-scale autoclave reactor for production of alternative coagulant.

Table 2. Design condition of lab-scale autoclave reactor

Reactor volume	Maximum temperature/pressure	Stirrer RPM	Reactor material
500 mL	200℃/29.6 atm	Max. 300RPM	SUS304+Teflon coating (inner part)

본 연구에서 사용된 대체 응집제 원료는 Al_2O_3 함량이 70% 이상인 폴리머 제조공정에서 발생하는 폐촉매 부산물(Waste activated alumina)이며, 폐촉매 부산물의 전체 조성은 Table 1과 같다. 사용된 폐촉매 부산물, 황산 및 물과의 화학적 중합 및 치환 반응을 위하여 Fig. 1과 같은 강열 및 가압이 가능한 실험실 규모의 autoclave 반응기가 사용되었으며, 반응기 사양은 Table 2와 같다.

2.2. 폐촉매 부산물을 이용한 대체 응집제 제조 과정

현재 사용되고 있는 상용 응집제의 경우, Al_2O_3 함량 7% 이상을 사용하고 있기 때문에, 본 연구에서도 7% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 황산알루미늄 용액 제조를 위해 Fig. 2에서 나타낸 것과 같은 응집제 제조 과정을 도출하였다. 대체 응집제 제조 과정은 다음과 같은 단계로 진행된다; 1) 사용된 폐촉매 부산물에 있는 대체 응집제 제조에 불필요한 유기물 및 색도 제거를 위해 rotary kiln을 이용하여 900℃의 온도에서 30분간 강열 후 입자들의 혼합을 원활하게 하기 위해 100 μm 이하의 분말로 분쇄, 2) 실험실 규모의 autoclave 반응기에서 황산과의 화학적 중합 및 치환 반응, 3) 황산알루미늄용액 내 Al_2O_3 함량 조절을 위한 용해 및 희석, 4) 침전을 통한 7% 이상의 Al_2O_3 함량이 포함되어 있는 황산알루미늄용액 분리.

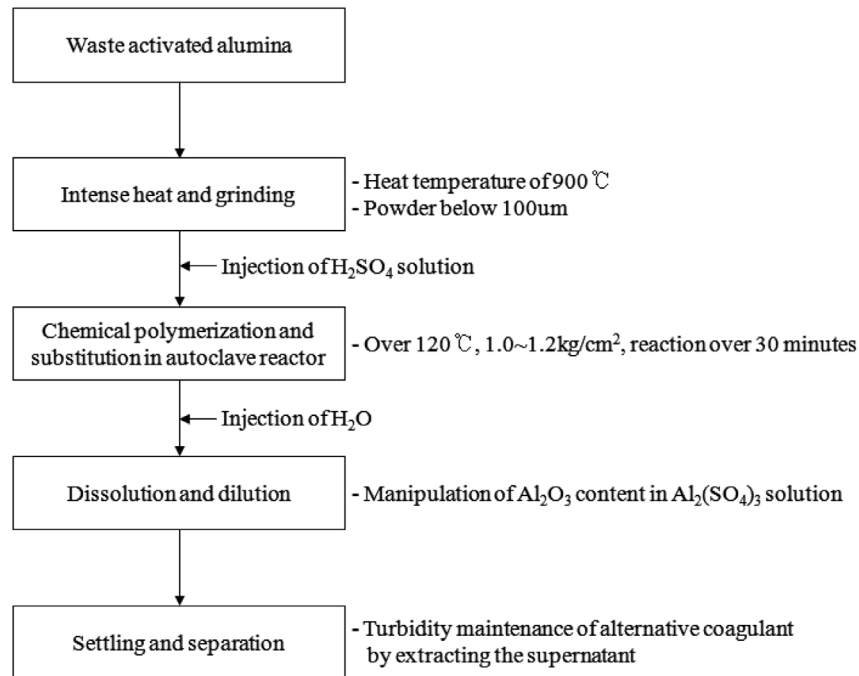


Fig. 2. Production procedure of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution using waste activated alumina.

Table 3. Experiences for deciding the optimal operation condition in the production process of alternative coagulant

Operation variables	Operation conditions
H_2SO_4 purity (%)	30, 50, 70 and 95
Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	110, 120, 130 and 140
Injection ratio of H_2SO_4 (Multiple)	4, 5, 6 and 7
Injection ratio of water in dissolver (Multiple)	2,3, 2,5, 2,8 and 3,0

2.3. 대체 응집제 제조를 위한 최적 운전 조건 도출

대체 응집제 제조 과정 중 가장 중요한 부분은 폐촉매 부산물, 물 및 황산과의 화학적 중합 및 치환 반응이다. 따라서, 실험실 규모의 autoclave에 주입되는 황산의 순도, 반응 온도 및 폐촉매 부산물 대비 황산의 주입비에 따라 Al_2O_3 함량이 변할 수 있기 때문에 이에 대한 최적 운전 조건을 도출하였다. 그리고 autoclave에서의 반응 이후 황산알루미늄 용액 내 Al_2O_3 함량 조절을 위한 용해 및 희석과정에서도 주입되는 물의 양에 따라 Al_2O_3 함량 역시 변할 수 있기 때문에, 용해조에 주입되는 물의 최적 주입비를 도출하였다. 최적 운전 조건을 결정하기 위한 각 항목별 운전 범위는 Table 3에 나타내었다.

2.4. 제조된 대체 응집제의 적합성 평가

도출된 최적의 운전 조건에서 제조된 황산알루미늄 용액에 대한 수처리제 기준(환경부고시 제2008-69호) 충족 여부를 평가하기 위해, 수처리제 기준에 포함되어 있는 항목인 pH, 물불용분, Al_2O_3 함량, 암모니아성 질소 등은 한국산업 표준의 KS M 1411-2002 Aluminium Sulfate의 품질기준에서 제시한 측정방법에 따라 분석되었고, 이 외에 중금속 항

Table 4. Jar-test condition for evaluation of coagulant activity

Jar-test operation condition			Coagulant injection Al/P mole ratio	Analysis item
Rapid mixing	Slow mixing	Settling time		
250 RPM /3 minutes	15 RPM /30 minutes	1 hour	1.5, 2,0	$\text{PO}_4\text{-P}$ and SCOD concentrations

목인 Fe, As, Pb, Cd, Cr, Mn, Hg 등은 KS M 0032-2009 고주파 유도결합플라즈마 방출 분광 분석 방법(ICP)에 의해 분석되어졌다.

2.5. 대체 응집제의 응집 성능 평가

제조된 대체 응집제의 응집 성능을 평가하기 위해 Jar-test를 수행하였다. 대상 하수로는 B시 S사업소 1단계 표준화슬러지 공정의 호기조 유출수를 사용하였고, 응집 성능의 비교를 위해 B시 G사업소에서 사용되고 있는 기존의 황산알루미늄 용액(HW-LAS 8%, 주)흥원산업, 대한민국)의 응집 성능이 함께 평가되었다. 대체 응집제의 응집 성능 평가를 위해 수행된 Jar-test의 세부 조건은 Table 4와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 대체 응집제 제조에 따른 최적 운전 조건 선정

3.1.1. 황산 순도에 따른 최적 운전 조건 선정

대체 응집제 제조과정에서 황산의 구입 가격이 큰 비중을 차지하고 있기 때문에 경제성을 확보하기 위해서, 황산 순도를 결정한 후 순차적으로 다른 항목에 대한 최적 운전

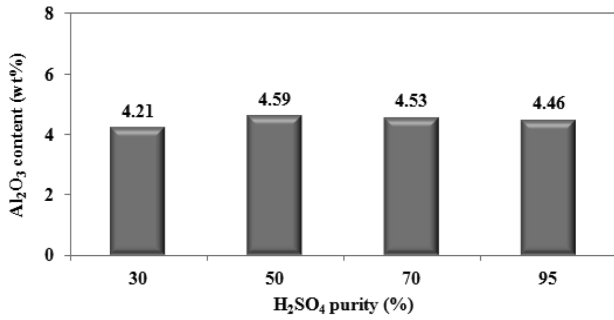


Fig. 3. Variation of Al₂O₃ content in Al₂(SO₄)₃ solution according to H₂SO₄ purity.

조건이 결정되었다. 30, 50, 70 및 95%의 순도를 가지는 황산을 강열-분쇄된 폐촉매 분말에 중량 대비 7배로 주입 후 autoclave에서 120℃, 1.2기압으로 30분간 반응을 시켰다. 그리고 용해조에서 물을 5배 주입 후 70℃에서 30분간 교반시키고 최종적으로 3일간 침전시킨 후 상등액의 Al₂O₃ 함량을 측정하였다. Fig. 3은 주입되는 황산 순도 변화에 따라 제조된 황산알루미늄 용액 내 Al₂O₃ 함량을 보여준다. 그림을 통해 알 수 있듯이 황산 순도가 50%인 경우, 황산알루미늄 용액 내 Al₂O₃ 함량은 4.59%로 가장 높다는 것이 확인되었다. 이는 순도가 높은 70% 및 95% 황산의 적용 시, 황산이 충분히 해리되지 못하여 50% 황산에 비해 알루미늄의 용해도가 낮아져서 Al₂O₃의 함량이 50% 황산 적용 시보다 낮아진 것으로 사료된다. 따라서, 황산 순도 50%를 autoclave 내 주입되는 최적 황산 순도로 선정하였다.

3.1.2. 반응 온도에 따른 최적 운전 조건 선정

Autoclave 내에 주입되는 황산의 순도를 50%로 한 후, autoclave에 주입되는 황산 주입비와 반응시간, 용해조 운전 조건 및 침전 시간은 황산 순도 실험 시 선정된 최적 조건과 동일 조건으로 운전하고, autoclave에서의 반응 온도에 따른 황산알루미늄 내 Al₂O₃ 함량을 확인하였다. 사전 조사를 통해 일반적인 황산알루미늄 제조공정에서의 반응 온도가 110~130℃ 범위에서 운전되고 있음을 확인하였고, 이를 바탕으로 본 연구에서는 110, 120, 130 및 140℃를 적정 운전 조건으로 선정하였다. Fig. 4는 autoclave에서 반응 온도에 따라 제조된 황산알루미늄 용액 내 Al₂O₃ 함

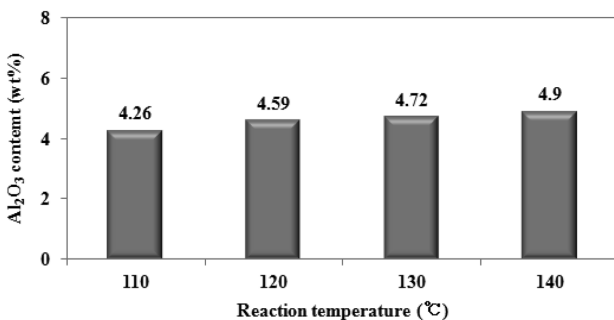


Fig. 4. Variation of Al₂O₃ content in Al₂(SO₄)₃ solution according to reaction temperature.

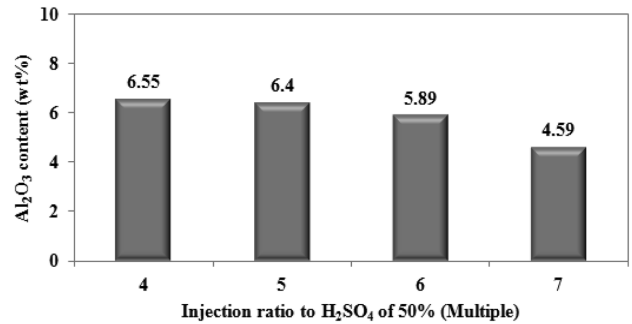


Fig. 5. Variation of Al₂O₃ content in Al₂(SO₄)₃ solution according to injection ratio of H₂SO₄.

량을 보여준다. 그림을 통해 알 수 있듯이, autoclave에서 반응 온도가 높을수록 제조된 황산알루미늄 용액 내 Al₂O₃ 함량은 증가하였으나 120℃ 이상에서는 반응온도에 따른 Al₂O₃ 함량의 차이는 0.3% 미만으로 미미하다는 것이 확인되었다. 이를 통해 본 연구에서는 가온에 따른 전력 소모비를 고려하여 autoclave에서 최적 반응 온도를 120℃로 선정하였다.

3.1.3. 황산 용액 주입비에 따른 최적 운전 조건 선정

Autoclave 내에 주입되는 황산 순도를 50%, 반응 온도를 120℃로 고정하고 이외 모든 운전 조건은 황산 순도 및 반응 온도 결정 실험과 동일하게 유지한 후 autoclave에 주입되는 황산의 주입비를 폐촉매 부산물 중량 대비 4, 5, 6 및 7배로 변화시켜 Al₂O₃ 함량 변화를 확인하였다. Fig. 5는 autoclave에 주입되는 황산 주입비에 따른 Al₂O₃ 함량 변화를 보여준다. 그림을 통해 알 수 있듯이, autoclave에 주입되는 황산 용액의 주입비가 낮을수록 제조된 황산알루미늄 용액 내 Al₂O₃ 함량은 증가하였다. 그러나 상등액 탁도의 경우는 반대로 황산 용액의 주입비가 낮을수록 높게 나타났다. 황산 용액의 주입비 5배는 주입비 4배보다 Al₂O₃ 함량은 0.15% 낮지만 상등액 탁도가 낮아 대체 응집제로 사용이 가능하다고 판단되었지만, 주입비 4배는 운전 조건들 중 가장 높은 Al₂O₃ 함량에도 불구하고 높은 상등액 탁도로 인해 대체 응집제로의 사용이 불가능하다고 판단되었다. 이와 같이, 본 연구에서는 탁도까지 고려한 제품으로서의 대체 응집제 적용을 위한 최적의 황산 용액 주입비를 5배로 선정하였다.

3.1.4. 용해조 물 주입비에 따른 최적 운전 조건 선정

앞선 실험에서 결정된 최적 운전 조건 하에 용해조에 주입되는 물의 양을 중량대비 2.3, 2.5, 2.8 및 3배로 달리하였을 때, 황산알루미늄 내 Al₂O₃ 함량 변화를 평가하였다. Fig. 6은 용해조에 주입되는 물의 양에 따른 Al₂O₃ 함량 변화를 보여준다. 그림을 통해 알 수 있듯이, 용해조에 주입되는 물의 주입비가 autoclave에서의 반응 부산물량 대비 2.5배일 때 Al₂O₃ 함량 7% 이상이 제조된다는 것이 확인되었다. 용해조에 주입되는 물의 주입비가 2.3배일 때는 황산

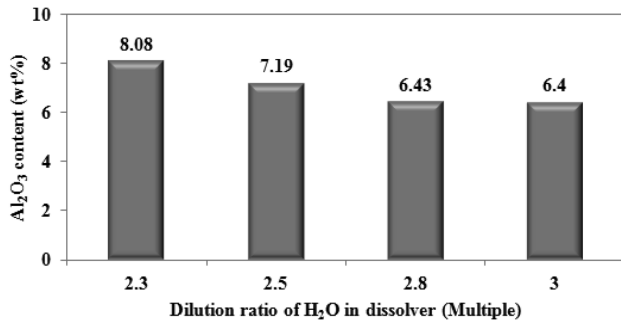


Fig. 6. Variation of Al₂O₃ content in Al₂(SO₄)₃ solution according to injection ratio of water in dissolver.

알루미늄 용액 대비 Al₂O₃ 함량이 8% 이상으로 제조된다는 것이 확인되었지만, Al₂O₃ 함량 7% 이상에 비해 탁도가 높을 뿐만 아니라 황산알루미늄 용액이 고형화되는 경우가 빈번히 발생하여 액상 제품으로서 사용이 불가능하다고 판단하였다. 따라서, 본 연구에서는 용해조에 주입되는 물의 최적 주입비는 반응 부산물 중량 대비 2.5배로 선정하였고, 이와 같은 최적 조건하에 폐축매 부산물을 원료로 할 경우, Al₂O₃ 함량이 7~8% 범위로 황산알루미늄 용액을 제조하는 것이 가능하다고 판단하였다.

3.2. 선정된 최적 운전 조건에서 제조된 대체 응집제의 적합성 평가

황산 순도, autoclave 반응기에서의 반응 온도, 황산 주입비, 용해조 물 주입비 등에 따른 평가를 통해 도출된 최적 운전 조건에서 제조된 황산알루미늄 용액의 성분 분석을 통해 수처리제 기준과의 적합 여부를 평가하였다. Table 5를 통해 알 수 있듯이, Al₂O₃ 함량을 제외한 모든 항목이 수처리제 기준을 만족한다는 것이 확인되었다. Al₂O₃ 함량의 경우에는 다음과 같은 이유들로 인해 실제 제품으로 대체 응집제가 적용될 시에도 문제가 되지 않을 것으로 판단된다. 1) Al₂O₃ 함량은 응집제로 사용 시 유출 수질에 영향을 미치는 인자가

Table 5. Analysis result for component of produced Al₂(SO₄)₃ solution

Item	Analysis result	Standard for water treatment agent
pH	4.0	Over 3.0
Water insoluble component	0%	0%
Al ₂ O ₃	7.1%	Over 8.0%
Ammonia nitrogen	0%	Below 0.01 ppm
Fe	0.0041%	Below 0.3%
As	Non-detection	Below 10 ppm
Pb	Non-detection	Below 10 ppm
Cd	Non-detection	Below 2 ppm
Cr	Non-detection	Below 10 ppm
Mn	1.95 mg/L	Below 10 ppm
Hg	Non-detection	Below 0.2 ppm

아니라, 응집제 사용량에 영향에 미치는 인자임, 2) 기술표준원에서 제시한 재활용 황산알루미늄의 품질 규격에서는 산화알루미늄의 농도를 7% 이상으로 제시하고 있음, 3) 현재 상용 판매되고 있는 황산알루미늄 용액의 대부분이 Al₂O₃ 함량 7% 이상임. 상기 언급된 부분을 고려하였을 때, 본 연구를 통해 제조된 황산알루미늄 용액은 기존 황산알루미늄 용액을 대체하기에 적합하다고 사료된다.

3.3. 제조된 대체 응집제의 응집 성능 평가

본 연구에서는 Al/P의 몰비가 1.5와 2.0이 될 수 있게 제조된 황산알루미늄 용액을 주입하여 호기조 유출수 내 인 제거 성능을 평가하였다. Table 6은 제조된 대체응집제인 황산알루미늄 용액과 상용 황산알루미늄 용액의 인 제거 성능을 평가한 결과를 보여주고 있으며, Fig. 7은 유입수 PO₄-P 농도 대비 기존 응집제와 제조된 대체 응집제의 성

Table 6. Result for PO₄-P removal performance of produced Al₂(SO₄)₃ solution

Item	1.5 mole (Al/P)				2.0 mole (Al/P)			
	1 st	2 nd	3 rd	Avg.	1 st	2 nd	3 rd	Avg.
Influent PO ₄ -P (mg/L)	4.80	4.94	8.32	6.02	4.80	4.94	8.32	6.02
Effluent PO ₄ -P (mg/L)	Alternative coagulant				Existing coagulant			
	0.71	0.99	0.89	0.86	0.24	0.23	0.24	0.24
Removal efficiency (%)	Alternative coagulant				Existing coagulant			
	85.2	80.0	89.3	85.7	95.0	95.3	97.1	96.1
Removal efficiency (%)	Existing coagulant				Alternative coagulant			
	77.9	76.1	88.9	82.5	92.1	91.9	97.0	94.3

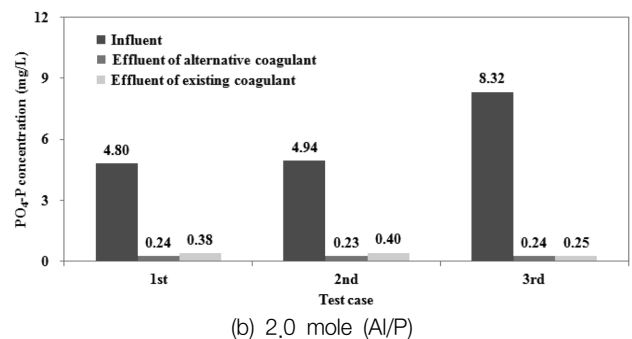
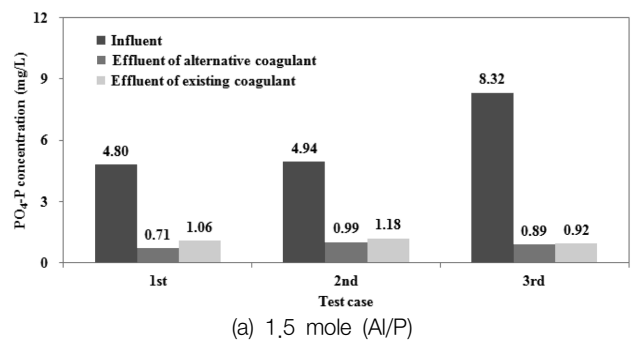


Fig. 7. Comparison of PO₄-P removal performance between produced Al₂(SO₄)₃ solution and existing coagulant.

능 결과를 보여주고 있다. Al/P의 물비가 1.5인 경우, 두 응집제 모두 방류수 수질 기준인 0.5 mg/L보다 높은 유출수 PO₄-P 농도가 확인되었다. 하지만, Al/P의 물비를 2.0으로 주입한 경우, 두 응집제 모두 방류수 수질 기준을 만족하는 결과를 나타내었다. 제조된 대체 응집제인 황산알루미늄 용액이 Al/P의 물비가 1.5인 경우에서 평균 유출수 PO₄-P 농도는 0.86 mg/L였고, 제거 효율은 85.7%인 반면 기존 응집제는 1.05 mg/L의 평균 유출수 PO₄-P 농도와 82.5%의 제거 효율이 확인되어, 제조된 대체 응집제의 응집 성능이 높다는 것을 확인할 수 있었다. Al/P의 물비를 2.0으로 주입한 경우에서도, 제조된 대체 응집제는 0.24 mg/L의 평균 유출수 PO₄-P 농도와 96.1%의 제거 효율이 확인된 반면, 기존 응집제는 0.34 mg/L의 평균 유출수 PO₄-P 농도와 94.3%의 제거 효율로 제조된 대체 응집제의 응집 성능이 높다는 것이 확인되었다. 응집 성능 평가를 통해 본 연구에서 제조된 황산알루미늄 용액이 기존 응집제를 대체할 수 있는 응집제로 적용 가능함을 확인할 수 있었다.

3.4. 대체 응집제의 경제성 및 생태독성 평가

폐촉매 부산물로부터 제조되는 대체 응집제에 대한 경제성을 평가하기 위해, 실험실 규모의 반응기 운전 결과에 기반하여 실프랜트 구축에 소요되는 비용을 산정해보았다. 비용이 발생하는 항목은 황산알루미늄 제조 시스템 구축비용, 운송비, 황산구매비, 수도요금, 전력비, 인건비 등으로 산정하였고, 황산 등의 약품 구매비는 2013년 1월 물가정보지를 기준으로 하여 산정하였다. 산정 결과, 일간 40톤의 황산알루미늄용액을 생산한다고 가정하였을 때, 황산알루미늄용액 1 kg을 생산하는 데 소요되는 비용은 약 65.8원으로 평가되었다. 산정된 제조 원가를 기반으로 제조될 황산알루미늄 용액은 물가정보지에서 제공된 Al₂O₃ 함량이 7% 이상인 황산알루미늄용액의 단가(145원/kg) 대비 50% 이상 저렴한 것으로 평가되었다. 이를 통해 폐촉매 부산물로부터 제조 가능한 대체 응집제는 기존 응집제의 생산 단가와 비교하였을 때 충분한 경제성이 있는 것으로 사료되었다.

경제성 평가에 추가하여 대체 응집제의 생태독성 영향도 평가하였다. 생태독성 평가 대상 시료는 Jar-test시 Al/P 물비를 2.0으로 주입하였을 때의 침전 후 상등액을 사용하였다. 생태독성 평가는 US EPA 표준독성시험법에 따라 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 48시간 급성 독성 실험을 수행하여 대상 시료의 생태독성 여부를 평가하였다(부산보건환경연구원 분석 의뢰). 이 결과 제조된 황산알루미늄용액 주입 후 상등액에 의한 생태독성은 없는 것으로 나타났고, 이를 통해 제조된 대체 응집제를 실제 하수처리장 또는 폐수처리장에 사용하는 데 있어 환경적 문제는 발생하지 않을 것으로 사료되었다.

4. 결론

본 연구에서는 Al₂O₃ 함량이 70% 이상인 폴리머 제조공

정에서 발생하는 폐촉매 부산물로부터 상용 응집제 대비 동등한 수준의 성능을 보장하면서 우수한 가격 경쟁력을 가지는 대체 응집제를 제조하고자 하였다. 이를 위해 황산알루미늄 용액 제조를 위한 최적 운전 조건 도출 및 제조된 응집제의 응집 성능 평가를 수행하였다. 연구 결과, 900℃에서 30분간 강열 후 100 μm 이하로 분쇄된 폐촉매 부산물에 50% 순도의 황산을 autoclave에 주입되는 부산물 중량 대비 5배로 주입하여 120℃, 1.2기압으로 운전되는 autoclave에서 30분간 반응시켜 중간 생성물을 제조하고, 70℃로 유지되는 용해조에 물을 중간생성물 중량대비 2.5배 주입하여 30분간 용해시킨 후 3일 이상 침전을 시키면 7~8% 범위의 Al₂O₃ 함량을 가지는 황산알루미늄 용액이 제조된다는 것이 확인되었다. 그리고 폐촉매 부산물을 원료로 하여 제조된 황산알루미늄 용액의 응집 성능을 평가하기 위해 호기조 유출수를 대상으로 Jar-test를 수행한 결과 기존 상용 황산알루미늄 용액의 인 제거 성능과 유사하거나 더 높은 제거 성능이 확인되었다.

제조된 대체 응집제인 황산알루미늄 용액과 상용 응집제와의 경제성을 비교한 결과, 폐촉매 부산물을 활용한 원가 절감 및 수산화알루미늄 제조 과정 제외를 통한 시스템 구축비 절감 등을 통해 상용 응집제보다 50% 이상 저렴한 생산 단가를 확보할 수 있는 것으로 확인되었다. 또한, 대체 응집제의 생태독성 평가 결과 실제 하수처리장 또는 폐수처리장에 적용하는 데 있어 환경적 문제가 발생하지 않는 것으로 확인되었기 때문에, 향후 파일럿 규모의 실험 진행 이후 실규모 운전을 통해 폐촉매 부산물을 활용한 대체 응집제 상용화를 진행할 예정이다.

사 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업단지공단(KICOX)의 지원을 받아 에너지·자원순환기반 조성(R&D)사업(산업단지 내 에너지·자원순환네트워크 구축 사업)의 일환으로 수행하였습니다[2013-12-1085, 폐촉매로부터 대체 응집제 생산 및 공급을 위한 재순환시스템 구축] 또한 본 연구는 2013년도 부산환경공단 연구개발(R&D)과제의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

- Kim, H. S., Kim, Y. J., Hoang, T. Q., Baek, G. D., Kim, S. S. and Kim, C. W., "Application of real-time feedback control strategies based on effluent NH₄-N and NO_x-N concentrations in an A²/O process," *Kor. J. Chem. Eng.*, **30**(8), 1578~1587(2013).
- Lim, E.-T., Jeong, G.-T., Bhang, S.-H., Park, S.-H. and Park, D.-H., "Evaluation of pilot-scale modified A₂O processes for the removal of nitrogen compounds from sewage," *Bioresour.*

- Technol.*, **100**, 6149~6154(2009).
3. Kim, D. G., Park, D. W. and Jang, W. S., "The Study of a Novel Coagulation Technology Using the Atomized Molten Slag as Weighted Coagulation Additives," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **19**(6), 655~661(2003).
 4. Lee, S.-H., "Optimization of ASM3 including simultaneous denitrification and phosphorus uptaked," Ph.D. thesis, Pusan National University, 2006.
 5. Kim, J. B., Park, H.-J., Lee, K. W., Jo, A R., Kim, M. W., Lee, Y. J., Park, S. M., Lee, K. Y., Shon, H. K. and Kim, J.-H., "Application of Ti-salt Coagulant and Sludge Recycling for Phosphorus Removal in Biologically Treated Sewage Effluent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(2), 257~262(2013).
 6. 최의소, 상하수도공학, 청문각, 2005.
 7. Yu, E. S. and Yun, I. M., "The Study of Si-Al Coagulant Development and Characteristics for Wastewater Treatment of Tire Recycling Industry," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **26**(2), 1~6(2004).
 8. Han, S. W. and Kang, L. S., "Comparison of PACl with Al (3) Coagulants in Water Treatment and Its Characterization," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **15**(3), 345~352(1999).
 9. Lee, K.-Y., "충인처리시설 추진현황 및 대책," *Magazine Kor. Water Resour. Assoc.*, **43**(6), 56~59(2010).
 10. Lee, J.-I., "(A) production of aluminium sulfate from waste alumina," Master thesis, Chonnam National University, 1997.
 11. Jeong, M.-K., "A study on the improvement of fiber filter using in-line coagulants injection method," Master thesis, Pusan National University, 1997.