



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월16일
(11) 등록번호 10-1265259
(24) 등록일자 2013년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 1/58 (2006.01) C02F 1/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0008953

(22) 출원일자 2011년01월28일

심사청구일자 2011년01월28일

(65) 공개번호 10-2012-0087629

(43) 공개일자 2012년08월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000019613 A*

US05569388 A*

KR1020060118291 A

KR1020060099009 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국원자력연구원

대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)

(72) 발명자

김택현

전라북도 정읍시 상동중앙로 41, 미소지움아파트 101동 1205호 (상동)

유병학

전라남도 무안군 청계면 도림리 488-34

이면주

대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛APT 105-1304 (어은동)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 4 항

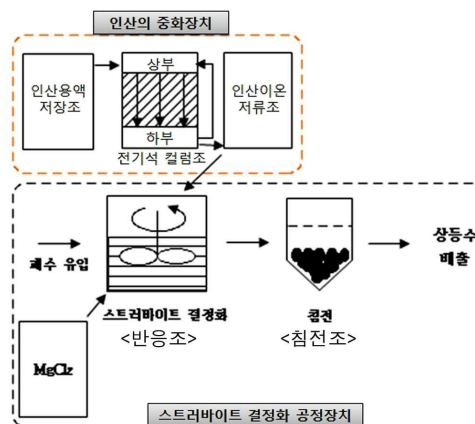
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 전기석을 이용한 인산의 중화장치, 이 장치를 포함하는 폐수처리 장치 및 방법

(57) 요약

본 발명은 전기석을 이용한 인산의 중화장치, 이를 이용한 인산의 중화방법, 이를 포함하는 폐수처리 장치 및 폐수처리 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 폐수처리를 위한 스트러바이트 결정화 공정 이전에 본 발명에 따른 중화장치를 사용할 경우, 스트러바이트 결정화 공정에 필요한 적정 산도를 유지해주기 위해 첨가해주는 알칼리제의 소비를 현저히 줄이고 결정화 처리효율도 높여, 비용이 절감되고 알칼리제 부산물이 감소하므로, 폐수처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	57132-10
부처명	교육과학기술부
연구사업명	원자력연구개발사업
연구과제명	방사선융합 축산폐기물 청정처리기술개발
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

인산용액 저장조와;

상기 인산용액 저장조와 연통되는 전기석 컬럼조와;

상기 전기석 컬럼조와 연통되는 인산이온 저류조와;

한쪽 측면에는 상기 인산이온 저류조와 연통되고 다른 측면에는 폐수 유입구가 구비된 반응조와;

상기 반응조와 연통되고 배출구가 구비된 침전조를 포함하되, 상기 반응조에는 염화마그네슘 유입부가 구비되는 것을 특징으로 하는 폐수처리 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전기석 컬럼조는 내부에 전기석이 충전된 컬럼을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폐수처리 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전기석의 평균 직경은 0.01~1.0 mm인 것을 특징으로 하는 폐수처리 장치.

청구항 8

삭제

청구항 9

인산용액 저장조에서 인산용액을 회석하여 전기석 컬럼조로 보내는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 전기석 컬럼조에 유입된 인산용액을 중화하여 인산이온 저류조로 보내는 단계(단계 2);

반응조로 폐수와, 염화마그네슘과, 상기 단계 2에서 중화된 인산용액을 유입시켜 스트러바이트 결정화를 유도하고 침전조로 보내는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 생성된 스트러바이트 결정을 침전조의 하부에 침전시키고 상등액을 배출하는 단계(단계 4)를 포함하는 폐수처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기석을 이용한 인산의 중화장치, 이 중화장치를 포함하는 폐수처리 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기존의 폐수 처리 방법은 내부에 존재하는 암모니아성 질소를 주로 생물학적 질산화/탈질과정을 거쳐 처리하고, 인산염-인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)은 주로 화학응집 공정에 의존하여 처리함으로써 그 공정이 매우 복잡하고 처리효율도 그다지 높지 못하였다.

[0003] 그러나, 스트러바이트(struvite) 결정화 방법은 이러한 암모니아성 질소와 인산염 인을 동시에 처리할 수 있는 공정으로서 축산폐수뿐만 아니라 암모니아성 질소 혹은 인산염 인을 고농도로 함유하고 있는 산업폐수나 매립지 침출수, 하수 등에 대해서도 효과적인 처리가 가능한 것으로 알려져 있다.

[0004]

[0005] 스트러바이트 결정화 방법은 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)를 함유하고 있는 폐수의 경우, 부족분의 인산염-인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)과 마그네슘을 함유하는 화학물질을 주입하여 반응의 최적 산도인 pH 9~10으로 맞추주기 위하여 수산화나트륨(NaOH)과 같은 알칼리제를 사용하여, pH를 조절하여 주면 이들이 각각 1:1:1의 몰비로 반응하여 최종적으로 스트러바이트 결정체인 MgNH_4PO_4 의 형태로 침전물이 형성되고, 폐수 내에 존재하는 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 및 인산염-인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 외의 소량의 COD 등도 제거되는 기작을 가지고 있다.

[0006] 상기 스트러바이트 결정화 방법은 특히 폐수 중의 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)와 인산염 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)을 다량으로 함유한 폐수에 매우 효과적인 처리방법으로 알려져 있어 많은 연구가 수행되어왔으며, 일부 반도체 제조사와 같은 일부 현장에서는 이미 실용화하여 운전하는 사례도 있다.

[0007] 그러나 대부분의 폐수의 경우 고농도의 암모니아성 질소에 비해 인산염-인이 상대적으로 부족하여 스트러바이트 결정화할 때 인산염 인을 추가로 투입해야한다. 결핍된 인산염 인의 투입 약품으로써 인산칼륨(KH_2PO_4), 제2인산칼륨(K_2HPO_4), 인산(H_3PO_4) 등이 있지만, 주로 인산이 경제적으로 유리하기 때문에 현장에서 많이 사용되고 있다. 인산 이외의 약품들은 가격적인 부담과 함께 칼륨이온의 유입을 발생시킴으로서 실험실 규모 외에서 주로 사용되고 있지 않다.

[0008] 그러나 산도가 강한 인산의 사용으로 처리하고자하는 폐수의 산도는 pH 2~3 수준으로 너무 낮아져, 스트러바이트 결정화를 유도하기에는 부적합하므로 수산화나트륨(NaOH)과 같은 알칼리제의 약품들이 다량으로 투입되어야 하는 단점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 폐수를 스트러바이트 결정화할 때, 부족분의 인산염인의 보충을 위해 사용되는 인산의 첨가로 인해 산성화(pH 2~3)된 폐수에 알칼리제를 다량으로 투입해야만 하는 문제를 해결하기 위하여 연구하던 중, 전기석을 이용한 인산의 중화장치를 스트러바이트 결정화 공정 운전 전에 사용하여 중화처리함으로써, 알칼리제의 과량 투입을 줄여 비용을 절감하고 알칼리제 부산물의 감소도 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 스트러바이트 결정화의 처리 효율도 높일 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 전기석을 이용한 인산의 중화장치를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 중화장치를 이용한 인산의 중화방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 중화장치와 스트러바이트 결정화 공정 장치를 포함하는 폐수처리 장치를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 폐수처리 장치를 이용한 폐수처리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 인산용액 저장조와;
- [0015] 상기 인산용액 저장조와 연통되는 전기석 컬럼조와;
- [0016] 상기 전기석 컬럼조와 연통되는 인산이온 저류조로 구성되는 인산의 중화 장치를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 인산용액 저장조에 저장되어 있는 인산용액을 전기석 컬럼조 상부에 유입시키는 단계(단계 1);
- [0018] 전기석 컬럼조 상부의 인산용액을 내부에 전기석이 충전된 컬럼을 통과시키면서 인산이온 용액으로 만들어 하부로 내보내는 단계(단계 2); 및
- [0019] 상기 인산이온 용액을 인산이온 저류조에 보관하는 단계(단계 3)를 포함하는 인산의 중화방법을 제공한다.
- [0020] 나아가, 본 발명은 인산용액 저장조와;
- [0021] 상기 인산용액 저장조와 연통되는 전기석 컬럼조와;
- [0022] 상기 전기석 컬럼조와 연통되는 인산이온 저류조와;
- [0023] 한쪽 측면에는 상기 인산이온 저류조와 연통되고 다른 측면에는 폐수 유입구가 구비된 반응조와;
- [0024] 상기 반응조와 연통되고 배출구가 구비된 침전조를 포함하는 폐수처리 장치를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 인산용액 저장조에서 인산용액을 회석하여 전기석 컬럼조로 보내는 단계(단계 1);
- [0026] 상기 단계 1에서 전기석 컬럼조에 유입된 인산용액을 중화하여 인산이온 저류조로 보내는 단계(단계 2);
- [0027] 반응조로 폐수와, 염화마그네슘과, 상기 단계 2에서 중화된 인산용액을 유입시켜 스트러바이트 결정화를 유도하고 침전조로 보내는 단계(단계 3); 및
- [0028] 상기 단계 3에서 생성된 스트러바이트 결정을 침전조의 하부에 침전시키고 상등액을 배출하는 단계(단계 4)를 포함하는 폐수처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화장치로 인산을 전처리하여 폐수처리를 위한 스트러바이트 결정화 공정에 사용할 경우, 스트러바이트 결정화 공정에 필요한 적정 산도를 유지해주기 위해 첨가해주는 알칼리제의 소비를 현저히 줄이고 결정화 처리효율도 높여, 비용이 절감되고 알칼리제 부산물이 감소하므로, 폐수처리 공정에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화장치와 종래의 스트러바이트 결정화 공정장치를 연계한 개략도이다.

- 도 2는 본 발명의 전기석을 이용한 인산의 중화장치에 포함되는 컬럼을 찍은 사진이다.
- 도 3은 각 입자크기별 전기석으로 수용액을 처리했을 경우의 pH를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 D시료에 증류수를 접촉시켰을 경우에 시간에 따른 pH 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 전기석의 반복 사용에 따른 pH의 변화 정도를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 전기석의 양에 따른 인산의 중화 효율을 알아보기 위해 pH를 측정한 그래프이다.
- 도 7은 인산 용액과 전기석의 비율을 2:1로 유지하며, 인산 용액을 증량하였을 경우 변화되는 pH 값을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 스트러바이트 결정화 공정에서 전기석의 이용량에 따른 수산화나트륨의 투입량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 종래의 스트러바이트(struvite) 결정(MgNH_4PO_4)화 공정은 유기성분과 암모니아성 질소, 인산염 인을 함유하는 폐수에 부족분의 인산이온(인산염 인, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)과 마그네슘을 연속식 또는 회분식으로 혼합할 수 있는 장치를 이용하여 첨가하고, 5~10분간 정제한 다음 침전조에서 스트러바이트 결정을 응집 침전시키고, 상등수만을 배출하는 공정으로 구성되어있다.

[0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명은 전기석(Tourmaline)을 이용한 인산의 중화장치를 제공한다.

[0034] 상기 전기석을 이용한 인산의 중화장치는 상기 스트러바이트 결정화 공정 중에서 부족한 인산염을 보충하기 위해 일반적으로 첨가해주는 인산용액을 중화시켜 알칼리제의 소비를 줄이는 역할을 한다.

[0035] 본 발명에 따른 상기 중화장치는 인산용액 저장조와;

[0036] 상기 인산용액 저장조와 연통되는 전기석 컬럼조와;

[0037] 상기 전기석 컬럼조와 연통되는 인산이온 저류조를 포함하여 구성된다.

[0038] 이하, 본 발명에 따른 중화장치를 도 1 및 도 2를 참조하여 보다 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명에 따른 인산의 중화장치는 전기석 컬럼조를 중심으로 인산용액 저장조와 인산이온 저류조가 인산용액 저장조→전기석 컬럼조→인산이온 저류조의 순서로 연통부를 통해 연결되는 구조를 갖는다.

[0040] 본 발명에 따른 인산의 중화장치에서, 상기 인산용액 저장조는 인산용액을 회석하고 전기석 컬럼조의 상부와 연통되어 저류하는 역할을 한다.

[0041] 본 발명에 따른 인산의 중화장치에서, 상기 전기석 컬럼조는 상부, 컬럼부, 하부로 각각 분리되어 있다.

[0042] 상기 전기석 컬럼조의 상부에는 인산용액 저장조에서 회석된 인산용액이 유입된다.

[0043] 상기 전기석 컬럼조의 컬럼부에는 내부가 전기석 입자로 충전되고 컬럼 양끝에 전기석 입자가 세어나가지 않도록 입자보다 직경이 작은 직포로 막아 인산 용액만이 통과할 수 있도록 제조한 컬럼이 하나 이상 설치될 수 있다(도 2 참조).

[0044] 이때, 상기 전기석은 표층에 영구적으로 전기분극을 띄고 있어, 물과 같은 극성물질이나 이온을 띄는 물질들도

이온으로 쉽게 분리하고, 전기석의 입자 크기가 작을수록 대전되는 전압도 높아진다. 일반적으로 전기석에서 물은 전기석에서 발생한 기전력 때문에 수소이온(H^+)과 수산화기(OH^-)로 분리되고 수소이온은 대부분 기체 수소로 바뀌어 대기 중으로 날아가고, 용액 내부의 수산화기의 농도가 차츰 높아져 pH 수치가 상승하여 알칼리화 된다.

[0045] 본 발명은 이러한 원리를 이용하여 인산(H_3PO_4) 내부에 존재하는 물이 전기석과 반응하여 생성된 수산화기를 이용하여 인산의 중화를 유도하는 원리를 이용하는 것이다. 즉, 인산이 이온화될 때 분리되는 수소이온(H^+)이 수산화기(OH^-)와 결합하여 H_2O (물)로 산화되고, 스트러바이트 결정화에 필요한 인산이온(PO_4^{3-})만을 회수하여 폐수에 사용하게 되므로, 폐수의 산성화를 막음으로써 수산화나트륨(NaOH)의 추가 투입량도 다량 감소시킬 수 있게 되는 것이다.

[0046] 전기석 컬럼을 이용하여 인산의 중화 효율을 높이기 위해서는 인산과 접촉되는 전기석의 표면적이 커야하므로 입자가 최대한 작은 전기석 입자를 사용하여야 한다. 이때, 상기 컬럼 내부에 충전되는 전기석 입자의 평균 직경은 0.01~1.0 mm인 것이 바람직하고, 0.05~0.07 mm인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 전기석 입자의 평균 직경이 0.01 mm 미만일 경우에는 입자의 크기가 너무 미세하여 전기력과 반델발스 힘 등의 인력으로 입자들끼리 서로 응집하는 현상이 발생하여 인산용액과 충분한 접촉효율을 만들어내지 못하는 문제가 있고, 1.0 mm를 초과할 경우에는 인산용액과 접촉하는 표면적이 부족한 문제가 있다.

[0047] 상기 전기석 컬럼조의 하부에는 컬럼부에서 중화된 인산용액이 모이게 되는데, 스트러바이트 결정화에 필요한 적정 산도인 pH 9에 가깝게 될 때까지는 장소의 제한성과 공정의 경제성 등의 이유로 인산용액과 전기석의 접촉 시간이 충분치 못할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 스트러바이트 결정화에 필요한 적정 산도에 이르지 못한 인산용액을 다시 전기석 컬럼조의 상부로 보내는 순환장치를 구비하여 중화반응이 반복적으로 일어날 수 있도록 할 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 인산의 중화장치에서, 상기 인산이온 저류조는 전기석 컬럼조에서 적정 산도까지 중화된 인산용액을 저장하고, 스트러바이트 결정화 공정에 필요할 때 인산이온을 공급해주는 역할을 한다.

[0049] 본 발명에 따른 인산의 중화장치는 컬럼 내부에 충전된 전기석 표층이 영구적으로 전기분극을 띄고 있기 때문에 전기석의 표면이 오염되지 않는 한 반영구적으로 재사용이 가능하다. 이에, 본 발명에서는 중화의 효율성과 함께 전기석 컬럼의 재사용 횟수도 극대화하기 위하여, 스트러바이트 결정화 공정에서 결정화 반응에 필요한 화학 물질(암모니아성-질소(NH_4^+-N), 인산염-인($PO_4^{3-}-P$), 마그네슘)이 혼합되는 반응조에서 전기석을 통한 인산의 중화를 유도하지 않고, 인산용액을 반응조에 투입하기 전에 따로 중화한 것이다.

[0050] 본 발명에 따른 상기 인산의 중화장치는 폐수처리를 위한 스트러바이트 결정화 공정에 연계하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 인산용액의 산성도를 낮춘 인산염-인($PO_4^{3-}-P$)을 필요로 하는 어떠한 장치에도 연계하여 사용할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명은 인산용액 저장조에 저장되어 있는 인산용액을 전기석 컬럼조 상부에 유입시키는 단계(단계 1);

[0052] 전기석 컬럼조 상부의 인산용액을 내부에 전기석이 충전된 컬럼을 통과시키면서 중화하여 인산이온 용액으로 만들어 하부로 내보내는 단계(단계 2); 및

[0053] 상기 인산이온 용액을 인산이온 저류조에 보관하는 단계(단계 3)를 포함하는 인산의 중화방법을 제공한다.

[0054] 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화 원리는 상술한 바와 같고, 상기 전기석을 이용한 인산의 중화 방법은 알칼리화제 공급을 필요로 하는 폐수처리 장치에 응용하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 방법으로 생성된 알칼리수를 이용하여 스트러바이트 결정화에 필요한 수산화나트륨과 같은 알칼리제 대신 사용함으로써 알

칼리제 부가물 생성이 없는 폐수 처리가 가능해지는 것이다.

- [0055] 나아가, 본 발명은 인산용액 저장조와;
- [0056] 상기 인산용액 저장조와 연통되는 전기석 컬럼조와;
- [0057] 상기 전기석 컬럼조와 연통되는 인산이온 저류조와;
- [0058] 한쪽 측면에는 상기 인산이온 저류조와 연통되고 다른 측면에는 폐수 유입구가 구비된 반응조와;
- [0059] 상기 반응조와 연통되고 배출구가 구비된 침전조를 포함하는 폐수처리 장치를 제공한다.

- [0060] 이하, 본 발명에 따른 폐수처리 장치를 도 1을 참조하여 보다 상세히 설명한다.

- [0061] 본 발명에 따른 상기 폐수처리 장치는 도 1에 나타난 바와 같이, 상술한 인산의 중화장치와 종래에 알려진 스트러바이트 결정화 공정 장치를 연계하여 구비될 수 있다.

- [0062] 본 발명에 따른 폐수처리 장치에서, 상기 인산용액 저장조는 인산용액을 회석하고 전기석 컬럼조의 상부와 연통되어 저류하는 역할을 한다.

- [0063] 본 발명에 따른 폐수처리 장치에서, 상기 전기석 컬럼조는 상부, 컬럼부, 하부로 각각 분리되어 있다.
- [0064] 상기 전기석 컬럼조의 상부에는 인산용액 저장조에서 회석된 인산용액이 유입된다.
- [0065] 상기 전기석 컬럼조의 컬럼부에는 내부가 전기석 입자로 충전되고 컬럼 양끝에 전기석 입자가 세어나가지 않도록 입자보다 직경이 작은 직포로 막아 인산 용액만이 통과할 수 있도록 제조한 컬럼이 하나 이상 설치될 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 전기석은 표층에 영구적으로 전기분극을 띄고 있어, 물과 같은 극성물질이나 이온을 띄는 물질들도 이온으로 쉽게 분리하고, 전기석의 입자 크기가 작을수록 대전되는 전압도 높아진다. 일반적으로 전기석에서 물은 전기석에서 발생한 기전력 때문에 수소이온(H^+)과 수산기(OH^-)로 분리되고 수소이온은 대부분 기체 수소로 바뀌어 대기 중으로 날아가고, 용액 내부의 수산기의 농도가 차츰 높아져 pH 수치가 상승하여 알칼리화 된다.
- [0067] 본 발명은 이러한 원리를 이용하여 인산(H_3PO_4) 내부에 존재하는 물이 전기석과 반응하여 생성된 수산기를 이용하여 인산의 중화를 유도하는 원리를 이용하는 것이다. 즉, 인산이 이온화될 때 분리되는 수소이온(H^+)이 수산기(OH^-)와 결합하여 H_2O (물)로 산화되고, 스트러바이트 결정화에 필요한 인산이온(PO_4^{3-})만을 회수하여 폐수에 사용하게 되므로, 폐수의 산성화를 막음으로써 수산화나트륨(NaOH)의 추가 투입량도 다량 감소시킬 수 있게 되는 것이다.
- [0068] 전기석 컬럼을 이용하여 인산의 중화 효율을 높이기 위해서는 인산과 접촉되는 전기석의 표면적이 커야하므로 입자가 최대한 작은 전기석 입자를 사용해야한다. 이때, 상기 컬럼 내부에 충전되는 전기석 입자의 평균 직경은 0.01~1.0 mm인 것이 바람직하고, 0.05~0.07 mm인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 전기석 입자의 평균 직경이 0.01 mm 미만일 경우에는 입자의 크기가 너무 미세하여 전기력과 반데발스 힘 등의 인력으로 입자들끼리 서로 응집하는 현상이 발생하여 인산용액과 충분한 접촉효율을 만들어내지 못하는 문제가 있고, 1.0 mm를 초과할 경우에는 인산용액과 접촉하는 표면적이 부족한 문제가 있다.
- [0069] 상기 전기석 컬럼조의 하부에는 컬럼부에서 중화된 인산용액이 모이게 되는데, 스트러바이트 결정화에 필요한 적정 산도인 pH 9에 가깝게 될 때까지는 장소의 제한성과 공정의 경제성 등의 이유로 인산용액과 전기석의 접촉 시간이 충분치 못할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 스트러바이트 결정화에 필요한 적정 산도에 이르지 못한 인산용액을 다시 전기석 컬럼조의 상부로 보내는 순환장치를 구비하여 중화반응이 반복적으로 일어날

수 있도록 할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 폐수처리 장치에서, 상기 인산이온 저류조는 전기석 컬럼조에서 적정 산도까지 중화된 인산용액을 저장하고, 스트러바이트 결정화 공정 장치의 반응조에 필요할 때 인산이온을 공급해주는 역할을 한다.

[0071] 본 발명에 따른 폐수처리 장치에서, 상기 반응조에는 암모니아성 질소와 인산염 인을 포함한 폐수가 유입되고 스트러바이트 결정화를 유도하기 위해 부족한 마그네슘 및 인산염 인을 공급해주어 결정화 반응을 유도한다. 이때, 결정화 반응을 유리하게 하기 위하여 교반장치를 추가로 설치하여 사용할 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 폐수처리 장치에서, 상기 침전조는 상기 반응조에서 유입된 스트러바이트 결정의 침전을 유도한 후, 암모니아성 질소 및 인산염 인이 제거된 상등액만을 배출시키는 역할을 한다.

[0073] 또한, 본 발명은 인산용액 저장조에서 인산용액을 회석하여 전기석 컬럼조로 보내는 단계(단계 1);

[0074] 상기 단계 1에서 전기석 컬럼조에 유입된 인산용액을 중화하여 인산이온 저류조로 보내는 단계(단계 2);

[0075] 반응조로 폐수와, 염화마그네슘과, 상기 단계 2에서 중화된 인산용액을 유입시켜 스트러바이트 결정화를 유도하고 침전조로 보내는 단계(단계 3); 및

[0076] 상기 단계 3에서 생성된 스트러바이트 결정을 침전조의 하부에 침전시키고 상등액을 배출하는 단계(단계 4)를 포함하는 폐수처리 방법을 제공한다.

[0077] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0078] <실시예 1> 전기석을 이용한 인산의 중화 공정 수행

[0079] 도 1에서 본 발명의 기술에 해당하는 인산 중화장치를 구성하여 공정을 운전하였다. 전기석(Tourmaline)은 (주)WJ에서 중국으로부터 수입한 Tourmaline을 평균 입경이 0.058 mm로 파쇄하여 사용하였다. 인산의 중화 효율과 공정의 표준화 및 유지보수의 편리를 위한다는 관점에서, 도 2에 나타난 바와 같이 컬럼을 이용해 전기석 100 g을 충전물로 내부에 채우고 컬럼의 양단에 충전물이 노출되지 않도록 테프론 재질의 직포를 이용해 전기석을 격리시키고, 인산용액만이 통과할 수 있도록 설계하였다.

[0080] 도 1의 인산 중화장치 중 전기석 컬럼 탱크에서 인산용액이 컬럼의 내부를 통과하여 중화될 때 충분한 중화시간의 효과를 유도하기 위해 후단에서 배출된 인산용액을 다시 재순환(recycling)하는 방법으로 일정시간동안 반복적으로 컬럼을 통과하게 하였다. 상기 도 1의 장치를 이용하여 40 ml/min의 유속으로 인산 5% 수용액을 중화시켰다.

[0081] 그 결과, 인산 5% 40 ml의 수용액을 사용하여 pH 7까지 상승하는데 걸리는 시간은 약 20분이 소요되었으며, 스트러바이트 결정화에 필요한 적정 산도인 pH 9에 도달하게 하기 위해서는 0.15 g의 수산화나트륨이 필요하였다.

[0082] <실험예 1> 전기석의 입자크기에 따른 중화효율의 평가

[0083] 전기석을 이용하여 스트러바이트의 결정화에 필요한 수산기(OH⁻)의 생산성을 알아보기 위하여 전기석의 입자 크기별로 시간에 따른 증류수의 pH 변화율을 살펴보았다.

[0084] 먼저, 하기 표 1에 나타난 입자크기가 다른 전기석 시료 30 g을 기준으로 평균 직경이 7.5 mm인 A시료의 경우 표면적이 약 40 cm²이고, 평균 직경이 5.5 mm인 B시료는 약 55 cm², 평균 직경이 0.115 mm인 C시료는 약 2,600

cm^2 , 평균 직경이 0.058 mm인 D시료는 약 $5,600 \text{ cm}^2$, 평균 직경이 0.018 mm인 F시료는 약 $16,500 \text{ cm}^2$ 의 접촉면적(표면적)을 가지고 있는 것으로 계산되었다.

표 1

[0085]

시료	평균입경(mm)
A	7.5
B	5.5
C	0.115
D	0.058
F	0.018
Di-water	증류수

[0086]

반응 조건은 전기석을 증류수와 접촉 효율을 극대화시키기 위해 전도식 교반기를 사용하였고, 증류수 60 g 대비 전기석 30 g을 사용하여 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0087]

도 3은 각 입자크기별 전기석으로 수용액을 처리했을 경우의 pH를 나타내는 그래프이다.

[0088]

도 3에 나타난 바와 같이, 전기석의 입자 크기가 작아질수록 최종 pH가 높아지는 것으로 나타났지만, 평균 직경 0.058 mm 미만의 크기에서는 pH 상승효과가 둔화되는 것을 확인하였다. pH 수치의 상승효과가 평균 입경이 가장 작은 A와 B시료에 비해 pH 수치 상승효과가 우수한 D시료의 평균 표면적의 차이는 약 100배 이상이었고, 전기석과 접촉하는 표면적이 상대적으로 많아 대상 시료의 알칼리도도 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 단위질량당 표면적이 가장 넓은 것으로 나타난 F시료의 경우 최대 pH 9.6을 초과할 수 없었는데, 이는 입자의 크기가 너무 미세하여 전기력과 반텔발스 힘 등의 인력으로 입자들끼리 서로 응집하는 현상이 발생하여 충분한 접촉효율을 만들어내지 못하는 것으로 사료된다. 최적의 효과를 나타낸 D시료의 경우 최종 pH는 10.6으로 A나 B시료에 비해 약 1000배 이상 많은 수산기(OH^-)를 가지고 있는 것으로 나타났다.

[0089]

상기에서, 가장 최적화된 입자크기를 가진 D시료의 경우 pH 수치를 향상시키는 속도를 알아보기 위하여 따로 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0090]

도 4는 D시료에 증류수를 접촉시켰을 경우에 시간에 따른 pH 변화를 나타낸 그래프이다.

[0091]

도 4에 나타난 바와 같이, D시료의 경우 1초도 안되는 시간에 pH 9.2를 상회하였으며, pH 10까지 도달하는데 약 100초의 시간이 걸리는 것으로 나타났다.

[0092]

따라서, 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화방법은 최적화된 입자크기의 전기석을 사용할 경우 pH 수치 상승 효율이 높을 뿐만 아니라, 신속하게 스트러바이트 결정화에 필요한 pH 수치에 도달할 수 있으므로, 폐수처리에 응용되는 스트러바이트 결정화 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0093]

<실험예 2> 전기석의 재활용에 따른 중화 효율 평가

[0094]

전기석의 실제 사용 가능한 수명이 얼마 정도인지 알아보기 위하여, 상기 실험예 1의 결과로 가장 우수한 pH 수치 상승 효율을 나타낸 D시료를 사용하여 전기석의 반복 사용에 따른 효율을 평가하였다.

[0095]

실험조건은 실험예 1과 동일하게 실시하였고, 전기석에 증류수를 100초간 반응시킨 후에 pH를 측정하는 것을 1회로 하여 100회까지 실시하였을 경우에 변화되는 pH정도를 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

- [0096] 도 5는 전기석의 반복 사용에 따른 pH의 변화 정도를 나타내는 그래프이다.
- [0097] 도 5에 나타난 바와 같이, 전기석은 100회를 반복 사용하여도 pH 9.8 ~ 10 사이의 범위를 유지해, 처음 사용했을 경우의 효율과 비교하여 유의적인 변화는 없는 것으로 나타났다.
- [0098] 따라서, 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화방법은 전기석 표면이 오염되지 않는 한 반영구적 사용이 가능하므로, 폐수처리에 응용되는 스트러바이트 결정화 공정에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0099] <실험예 3> 전기석의 양에 따른 중화 효율 평가
- [0100] 상기 실험예 1의 결과로 가장 우수한 pH 수치 상승 효율을 나타낸 D시료를 가지고 전기석이 실제 인산(H_3PO_4)에서 중화 능력이 얼마나 되는지 그 반응 효율을 알아보았다.
- [0101] 먼저, 5% 인산 수용액 40 ml에 2.5g(표면적 $844cm^2$), 5g(표면적 $1,688cm^2$), 10g(표면적 $3,375cm^2$), 20g(표면적 $7,650cm^2$)의 전기석(D시료)을 진도 교반기를 통해 1~1000분 동안 반응하게 하여 pH를 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0102] 도 6은 전기석의 양에 따른 인산의 중화 효율을 알아보기 위해 pH를 측정한 그래프이다.
- [0103] 도 6에 나타난 바와 같이, 평균 입경 0.058 mm의 크기를 가진 전기석(D시료)은 전기석의 양이 많을수록(인산과 접촉하는 표면적이 클수록) 시간 경과에 따른 pH 수치가 높게 나타남을 알 수 있었다.
- [0104] 따라서, 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화방법은 전기석의 양을 조절하여 pH 수치를 제어할 수 있으므로, 폐수처리에 응용되는 스트러바이트 결정화 공정에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0105] <실험예 4> 인산 용액의 양 증가에 따른 중화 효율 평가
- [0106] 인산 용액과 전기석의 질량(표면적)의 비를 동일하게 유지시켜줄 경우, 중화시키고자하는 인산 용액의 양이 증가하여도 중화효율이 동일한지 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 하였다.
- [0107] 전기석은 상기 실험예 1의 결과로 가장 우수한 pH 수치 상승 효율을 나타낸 D시료를 이용하였고, 인산 용액과 전기석의 질량비를 2:1로 유지하며 인산 용액의 질량을 증가시키면서 중화반응을 1000분 동안 시켰고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0108] 도 7은 인산 용액과 전기석의 비율을 2:1로 유지하며, 인산 용액을 증량하였을 경우 변화되는 pH 값을 나타낸 그래프이다.
- [0109] 도 7에 나타난 바와 같이, 인산용액의 질량이 증가할수록 중화 반응 1000분 후 미미하게 pH 수치가 낮아지긴 했으나, pH의 범위는 여전히 6.8~7 값을 유지하는 것으로 나타났다.
- [0110] 따라서, 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화방법은 중화시키고자하는 인산 용액과 전기석의 질량비를

일정하게 유지시켜줄 경우, 인산 용액의 질량이 증가하여도 중화 효율에는 유의적인 변화가 없으므로, 폐수처리에 응용되는 스트러바이트 결정화 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0111] <실험예 5> 스트러바이트 결정화를 위해 필요한 수산화나트륨의 양 평가

[0112] 전기석의 사용량을 달리하였을 경우, 종래의 스트러바이트 결정화 공정에 필요한 적정 산도인 pH 9에 도달하기 위하여 필요한 수산화나트륨(NaOH)의 소모량을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험을 하였다.

[0113] 구체적으로, 전기석은 상기 실험예 1의 결과로 가장 우수한 pH 수치 상승 효율을 나타낸 D시료를 각각 0 g, 2.5 g, 5 g, 10 g, 20 g을 이용하여 축산폐수(NH_4^+ 1000 mg/l, PO_4^{3-} 60 mg/l, Mg 40 mg/l) 40 ml를 처리하는데 투입되는 수산화나트륨의 양을 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

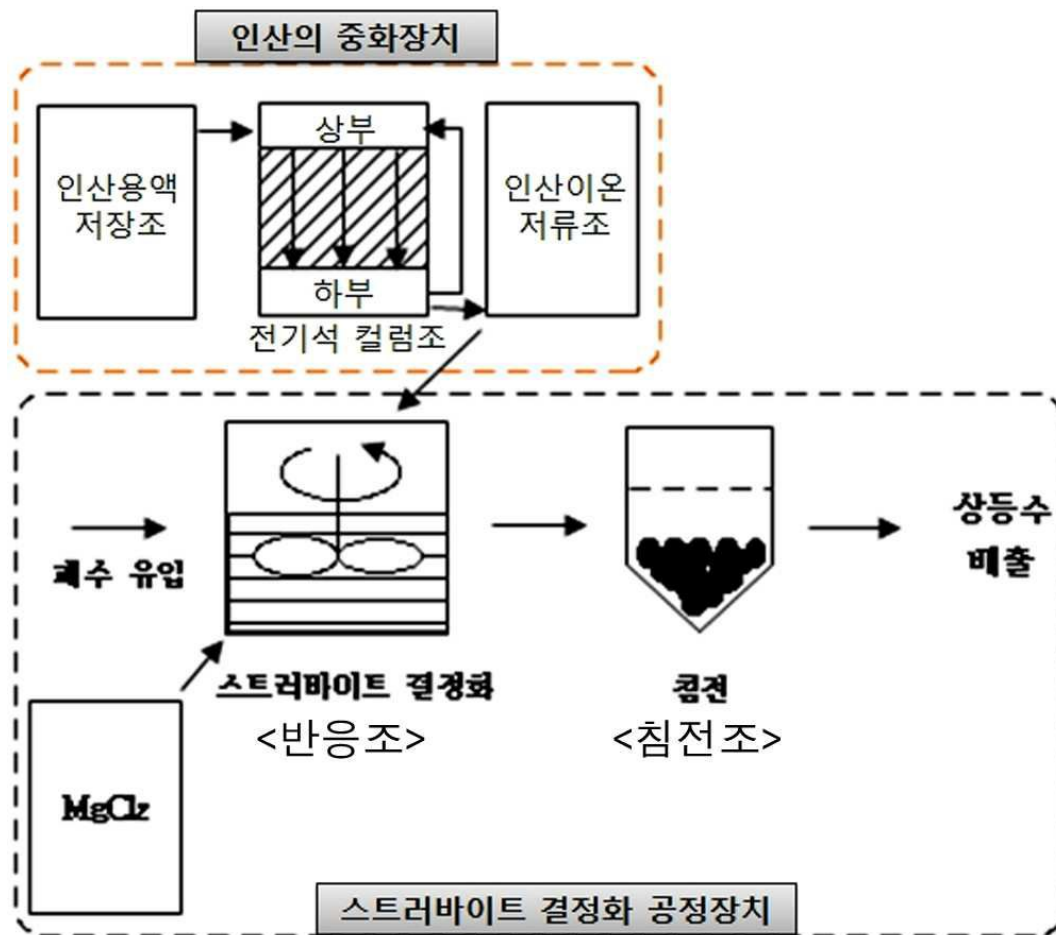
[0114] 도 8은 스트러바이트 결정화 공정에서 전기석의 이용량에 따른 수산화나트륨의 투입량을 나타내는 그래프이다.

[0115] 도 8에 나타난 바와 같이, 전기석을 사용하지 않았을 경우에 스트러바이트 결정화에 필요한 산도인 pH 9를 유지시키기 위해 필요한 수산화 나트륨의 양은 0.2 g인 반면에, 2.5 g, 5 g, 10 g, 20 g의 전기석을 사용하였을 경우에는 각각 0.16 g, 0.05 g, 0.04 g, 0.015 g의 수산화나트륨이 필요한 것으로 나타났다. 이때, 전기석을 20 g 사용하였을 경우에는 전기석을 사용하지 않은 경우와 비교하여 약 13배의 수산화나트륨 절감효과를 나타내었다.

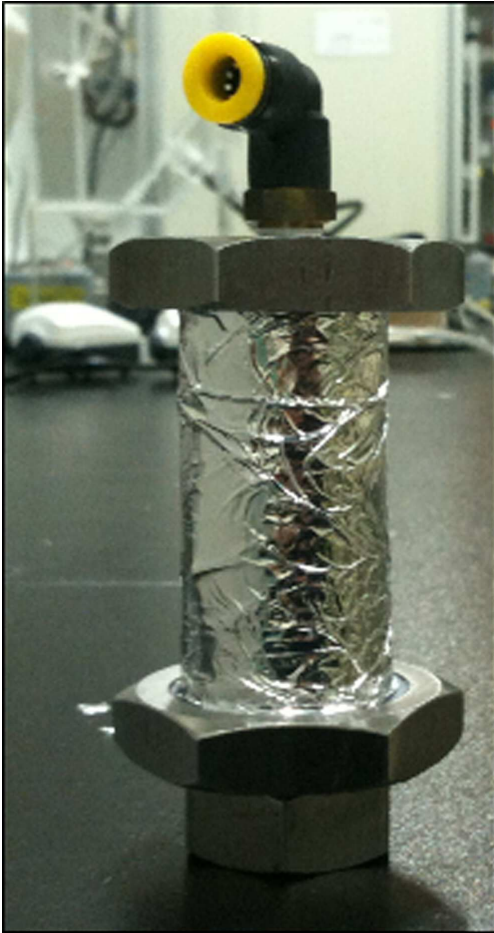
[0116] 따라서, 본 발명에 따른 전기석을 이용한 인산의 중화방법은 스트러바이트 결정화 공정의 적정 산도인 pH 9를 유지하기 위해 투입하는 수산화나트륨의 양을 현저히 절감하는 효과가 있으므로, 폐수처리에 응용되는 스트러바이트 결정화 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

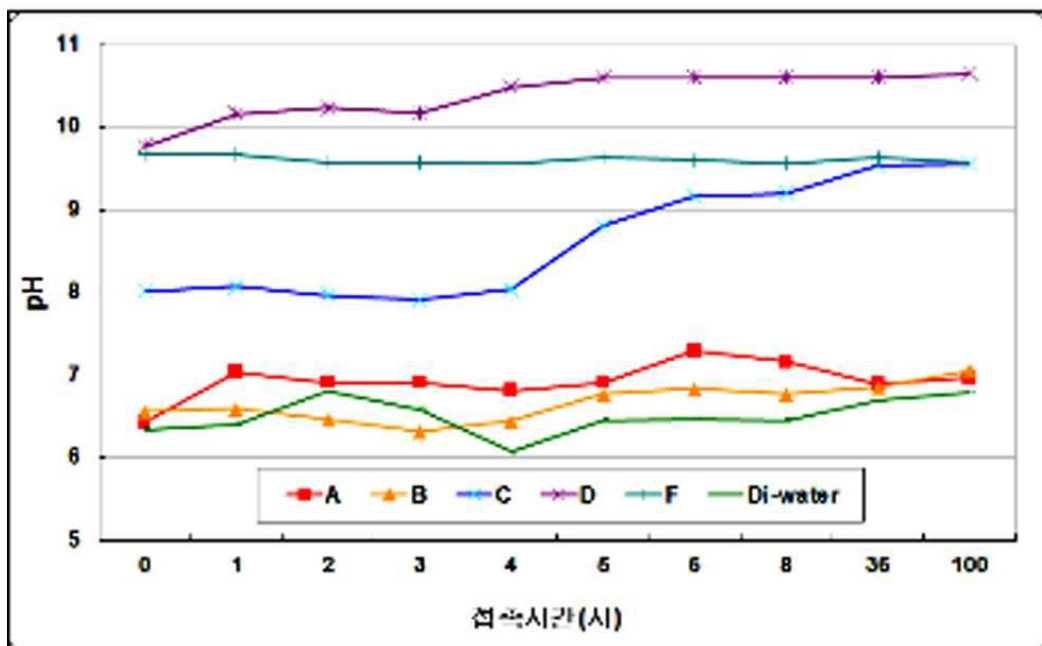
도면1



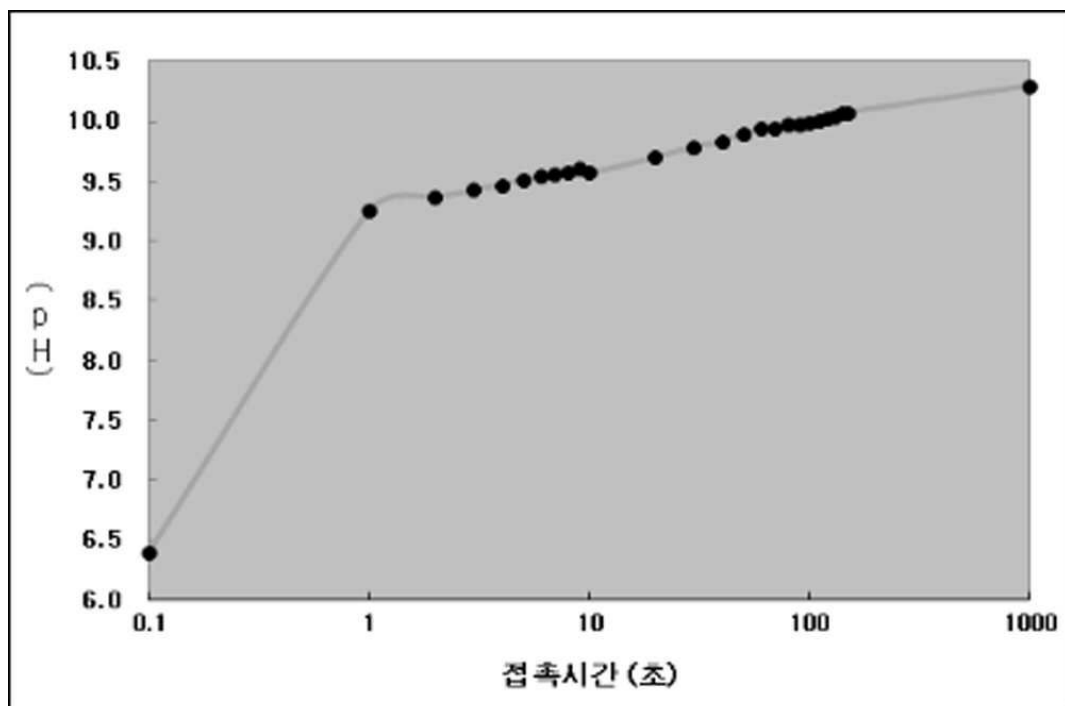
도면2



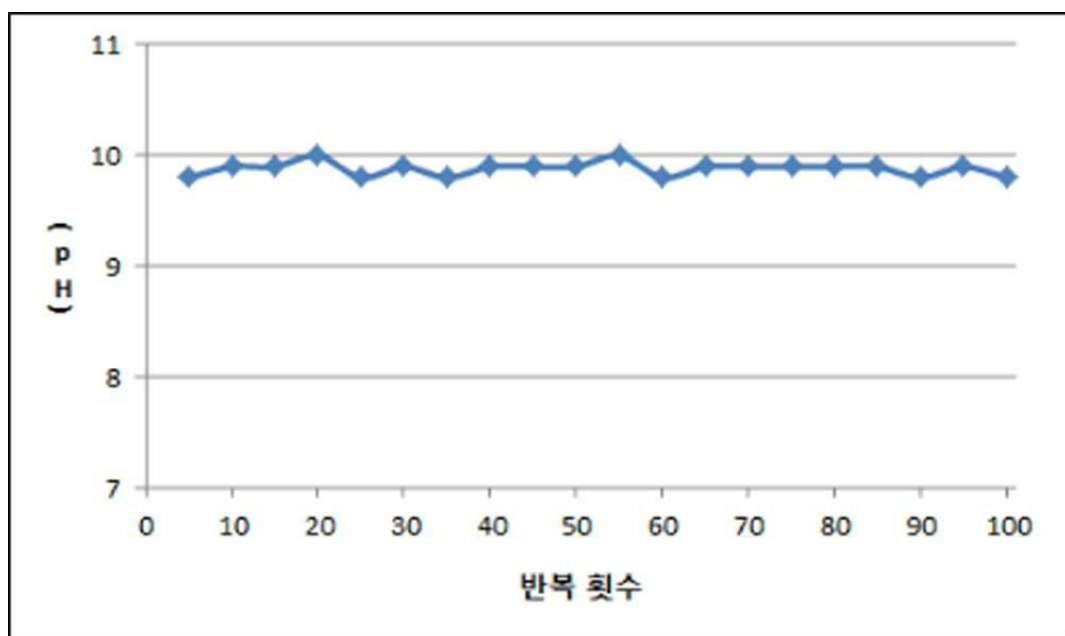
도면3



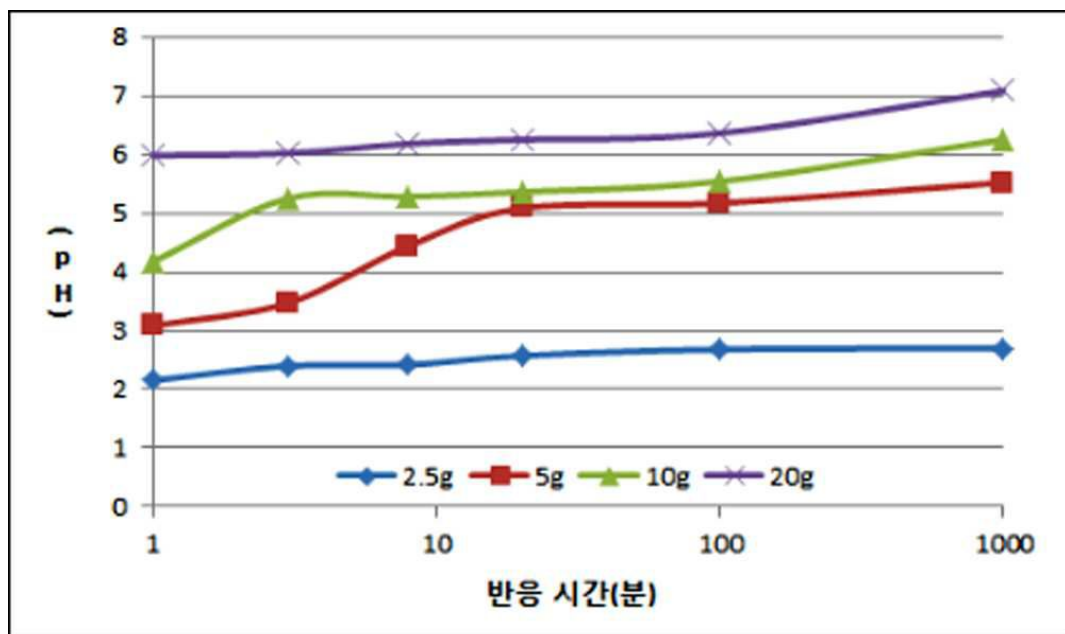
도면4



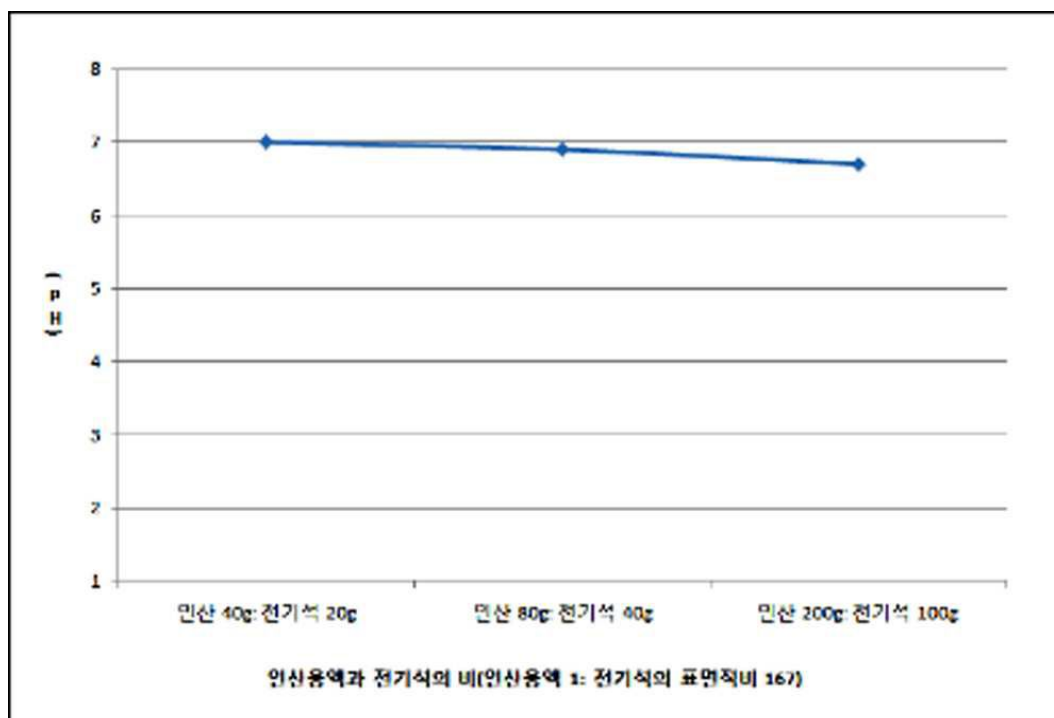
도면5



도면6



도면7



도면8

