

하수슬러지 소각재로부터 Ca-P 형태의 인 회수

정진모, 윤석표[†]

세명대학교 바이오환경공학과

Recovery of Calcium Phosphate from Sewage Sludge Ash

Jinmo Jung, Seok-Pyo Yoon[†]

Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University

(Received: Feb. 5, 2018 / Revised: Mar. 3, 2018 / Accepted: Mar. 5, 2018)

ABSTRACT: In this study, optimum extraction conditions for phosphorus recovery from sewage sludge ash(SSA) were investigated. For this purpose, an experiment was conducted to determine optimal recovery conditions for Ca-P type phosphorus by using calcium component in the recycled aggregate residue. The phosphorus content of sewage sludge ash was confirmed to be 5.0 %. When H₂SO₄ was used as an extract, concentration of 1 N H₂SO₄, L/S ratio of 10, and extraction time of 30 min were found to be the optimal extraction conditions. Phosphorus was extracted by using optimal extraction conditions, and then the heavy metals eluted with phosphorus were removed using 1~20 g of cation exchange resin. In 20 g of cation exchange resin, Fe 71.3%, Cu 82.4%, Zn 79.9%, and Cr 15% were removed. After that, the mixing ratio of the calcium extract obtained from the recycled aggregate residue (RAR) was changed to 1:1, 1:5, 1:10. The pH of the SSA to RAR mixture was adjusted to 2, 4, 8 and 12 by the addition of 5 N NaOH to the mixture of 1:5, and the phosphorus was recovered as Ca-P type precipitate. The optimum pH was 8. When recycled aggregate residues were used, the weight of calcium phosphate increased, but the amount of wastewater generated also increased. Therefore, it was concluded that the use of recycled aggregate residue was not economically feasible.

Keywords: sewage sludge ash, phosphorus recovery, optimal condition, calcium phosphate type

초 록: 본 연구에서는 하수슬러지 소각재에서 인을 회수하기 위한 최적 추출 조건을 조사하였다. 이를 위해 순환골재 잔재물 내에 존재하는 칼슘 성분을 이용하여 Ca-P 형태로 최적의 인 회수 조건을 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 하수슬러지 소각재의 인 함량은 5 %로 확인되었다. H₂SO₄을 추출액으로 사용하였을 때, 1 N H₂SO₄의 농도와 L/S비 10, 그리고 추출시간 30분이 최적의 추출조건으로 조사되었다. 최적의 추출 조건을 이용하여 인을 추출한 다음 양이온교환수지 1~20 g 범위를 사용하여 인과 함께 용출된 중금속을 제거하였는데, 양이온교환수지 20 g에서 Fe 71.3 %, Cu 82.4 %, Zn 79.9 %, Cr 15 %가 제거되었다. 그 후 소각재 인 추출액과 순환골재 잔재물에서 얻은 칼슘 추출액의 혼합비율을 1:1, 1:5, 1:10으로 변화를 주었다. 1:5 혼합액에 5 N NaOH를 주입하여 pH를 2, 4, 8, 12로 조절한 후 인을 Ca-P 형태의 침전물로 회수하는 실험을 진행하였는데, 인이 Ca-P 형태로 침전되는 최적 pH는 8로 도출되었다. 순환골재 잔재물을 사용하였을 경우, 회수되는 침전물의 무게는 증가하였지만, 폐수 발생량이 증가하는 문제가 발생하였다. 따라서 순환골재 잔재물을 이용하는 것은 경제성이 낮다고 판단되었다.

주제어: 하수슬러지 소각재, 인 회수, 최적조건, Ca-P 형태

[†] Corresponding author(e-mail : yoonsp@semyung.ac.kr)

1. 서론

생활수준의 향상과 인구 증가 등으로 상수 사용량이 증가함에 따라 하수 발생량과 이에 따른 하수 슬러지 발생량이 증가하고 있다. 우리나라의 하수슬러지의 배출량은 2010년 기준 8,438 톤/일에서 2015년에는 10,527 톤/일로 25% 증가한 것으로 나타났다¹⁾. 하수슬러지의 처리 방법으로는 재활용, 소각, 건조, 매립 등으로 이 중 소각으로 처리되는 슬러지의 양은 2015년 기준 1,971 톤/일로 전체 배출량의 약 19%를 차지하고 있다. 하수슬러지 소각재에는 고갈되어가는 자원인 인이 중량 기준으로 약 10% 내외 포함되어 있다.

인은 식물 및 동물 영양에 필수적인 요소로써, 대부분의 인은 전 세계의 식량 작물에 사용되는 질소-인-칼륨 비료의 주성분으로 섭취된다. 인산염 암석 광물은 인을 얻을 수 있는 유일한 자원으로써, 현재 인 광석의 매장량은 약 70억 톤으로 추정되고 있으며, 점차 고갈되어 채굴할 수 있는 인 광석은 향후 100년 내에 고갈이 예상되고 있다^{2~4)}. 이에 따라 하수슬러지 소각재(Sewage sludge ash, SSA)에서 인을 회수하는 연구가 이루어져 왔다^{5~15)}. 하수슬러지 소각재에서 인을 회수하는 방법으로는 황산이나 염산과 같은 강산을 이용하여 인을 추출하는 방식이 주로 사용되며^{6,9,10,13,15)}, 이때 함께 추출되는 중금속은 양이온 교환수지나 금속 황화물 형태로 침전시켜 제거하게 된다^{6,10)}. 인의 회수 형태는 액상의 인산 형태⁹⁾, 고체상의 struvite 형태^{10,13,14)}, calcium phosphate 형태⁶⁾ 등이 연구되었다. Herzel et al(2016)은 환원분위기에서 Na나 K를 첨가하여 열적 처리함으로써 식물이 쉽게 인을 섭취할 수 있는 형태의 회수 방법에 대하여 연구를 수행하였다⁹⁾.

한편, 건설폐기물은 2015년 기준 약 198,259 톤/일이 발생하는데, 건설폐기물은 크게 건설 폐재류, 가연성 건설폐기물, 비가연성 건설폐기물 등으로 분류하는데 이 중 건설 폐재류 중의 폐 콘크리트의 양은 전체 건설폐기물의 약 62.8%를 차지하고 있다. 건설폐기물의 처리 방법으로는 매립, 소각, 재활용 세가지로 나뉘는데 건설폐기물의 약 97.5%가 재활용되고 있다¹⁶⁾. 건설폐기물은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃

등으로 구성되어있고, CaO를 약 36.2% 함유하고 있어, 인 화합물 중 하나인 Calcium phosphate 형태의 침전물 형성 시 칼슘원 및 pH 조절에 도움이 될 것으로 예상된다.

본 연구는 하수슬러지 소각재(SSA)에서 산성용액을 이용하여 인을 추출한 후 이를 회수하는 최적조건을 찾는 데 있으며, 특히 순환골재 잔재물(Recycled aggregate residue, RAR)에서 칼슘과 알칼리 물질을 추출하여 섞은 후 pH 조절을 통해 Ca-P 형태의 인 화합물을 침전, 분리하는 타당성을 검토하는데 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료 및 실험기구

2.1.1. 하수슬러지 소각재 및 순환골재 잔재물

본 실험에서 사용된 하수슬러지 소각재는 2017년 5월 C시 환경사업소의 유동상 소각로에서 채취하였다. 소각재는 105 °C에서 2시간 건조 후 사용하였다.

순환골재 잔재물은 순환골재 생산과정에서 입자 크기가 작아 골재로 사용되지 않고 성토되는 물질을 지칭하였다. D군 A건설폐기물업체에서 채취하였고, 사용 시에 L/S비(Leaching solution/Solid ratio) 5, 10, 20 L/kg으로 증류수와 혼합하여 사용하였다.

소각재의 특성은 X선 형광분광기(XRF : X-Ray Fluorescence Spectrometer, Olympus, DS-4050-C)로 화학적 조성을 분석하였고, 입도분석기(HORIBA, LA-350)을 이용하여 입도분석을 하였고, 폐기물공정시험기준¹⁷⁾에 있는 질산-황산에 의한 시료 전처리 방법을 이용하여 소각재를 완전 소화시킨 후 총인을 측정하여, 회수할 수 있는 인의 양을 알아보았다.

순환골재 잔재물의 특성은 폐기물공정시험기준¹⁷⁾과 토양오염공정시험기준¹⁸⁾에 있는 pH 측정 방법을 이용하여 pH를 측정하였고, 체분리를 하여 입도분석을 하였다.

2.1.2. 항목별 분석방법

인 추출액의 농도는 자외선가시 분광광도계 (Mecasys,

Optizen 2120UV QX)를 사용하여 이염화주석 환원법으로 분석하였다¹⁹⁾. 중금속 및 순환골재 잔재물의 칼슘 농도는 원자흡광광도계 (AAS : Atomic Absorption Spectrometer, Shimadzu, AA-7000)를 이용하여 측정하였고, pH는 pH meter (Thermo Fisher, Orion Star A211)로 측정하였다. 소각재로 추출될 수 있는 물질의 총량은 폐기물공정시험기준¹⁷⁾에 있는 질산-황산에 의한 시료 전처리 방법으로 소화시킨 소각재를 분석한 결과로 산출하였다.

2.2. 인 추출액 농도 및 L/S비 조건

본 연구에서는 황산을 이용하여 하수슬러지 소각재에서 인을 추출하였고, L/S비와 황산의 농도가 인 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 황산의 농도는 1~4 N 범위에서 변화를 주고, L/S비를 5~20로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 소각재와 추출액을 섞고 Jar-tester를 이용하여 200 rpm으로 30분간 추출한 다음 여과하여 자외선-가시 분광광도계를 사용하여 수질오염공정시험기준¹⁹⁾에 제시된 이염화주석 환원법으로 인을 측정하였다. 중금속의 농도는 원자흡광광도계를 사용하여 분석하였다.

2.3. 순환골재 잔재물의 물리·화학적 특성

순환골재 잔재물을 소각재의 인 회수시 pH 조정과 추가적인 칼슘원으로 이용하기 위하여, 순환골재 잔재물을 증류수와 섞어 24시간 방치한 후 얻은 여액의 pH와 칼슘 농도를 조사하였다. 증류수와 순환골재 잔재물의 L/S비를 5, 10, 20 L/kg으로 하여 24시간 방치한 후 진공여과장치를 이용하여 여과한 뒤, pH meter를 이용하여 pH를 측정하였고, 원자흡광광도계를 이용하여 칼슘 농도를 측정 후 최적의 L/S비를 조사하였다.

2.4. 하수슬러지 소각재 인 추출액과 순환골재 잔재물 칼슘 추출액의 혼합 비율

하수슬러지 소각재 인 추출액과 순환골재 잔재물 칼슘 추출액의 혼합 비율 최적 조건은 하수슬러지 소각재 인 추출액을 1로 기준하여, L/S비 10 L/kg의 순환골재 잔재물 칼슘 추출액을 1, 5, 10으로 혼합하

여 자석교반기로 5분간 교반한 뒤 pH를 측정하여 pH 변화 및 가시적인 변화 상태를 확인하였고, 2.5절의 중금속 제거 방법을 통하여 중금속을 제거한 후, 5 N NaOH를 이용하여 pH를 2, 4, 8, 12로 변화시키면서 침전되는 침전물의 양과 여액에 남아있는 인의 양을 이염화주석 환원법으로 측정한 뒤 최적의 혼합 비율을 도출하였다.

2.5. 중금속 추출 특성

하수슬러지 소각재를 2.2.1의 최적의 황산 농도를 이용하여 추출할 때, 인과 함께 추출되는 중금속을 제거하기 위하여, 양이온교환수지 (CER, Samyang, SCR-B)를 이용하여 제거하는 실험을 진행하였다. 2.4절의 하수슬러지 소각재 인 추출액과 순환골재 잔재물 칼슘 추출액의 최적 혼합 비율로 혼합액을 제조하여 양이온 교환 수지의 양을 인 추출액 100 mL를 기준으로 하여 1, 5, 10, 20 g을 넣고 Jar-tester를 이용하여 200 rpm으로 30분간 교반한 뒤, 진공여과장치를 이용하여 여과한 후 여액을 원자흡광광도계를 이용하여 중금속을 분석하고, 인 추출액의 초기 중금속 농도와 비교하여 중금속의 제거율과 양이온 교환 수지의 중금속 제거 효율을 계산하였다. 폐기물공정시험기준으로 측정한 양이온교환수지의 pH는 3.06의 약산성 값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지 소각재(SSA) 및 순환골재 잔재물(RAR)의 특성

3.1.1. 하수슬러지 소각재(SSA)의 특성

Table 1은 X선 형광분광기에 의한 산 추출 전과 추출 후의 하수슬러지 소각재의 화학조성비를 나타낸 결과이다. 인의 함량은 4.98 %로 확인되었다. 폐기물공정시험기준에 있는 질산-황산 전처리 방법에 의하여 측정된 결과, 소각재 내의 인 함량은 50,940 mg/kg이었다. 1 N 황산, L/S 비 10 L/kg의 조건에서 산 추출 후의 소각재의 인 함량은 1.36 %로서 72.7 %의 인이 산에 의해 추출되었음을 알 수 있었다.

Table 1. Chemical composition change of sewage sludge ash before and after acid extraction by XRF analysis

	Ca	K	P	Fe	Si	Ba	Zn	Cu	S	Othhr
Before acid extraction	7.71	5.68	4.98	4.44	2.50	0.56	0.27	0.12	0.11	72.3
After acid extraction	15.7	4.03	1.36	6.50	3.79	0.46	0.26	0.10	6.22	61.52

(unit : %)

Table 2. Heavy metal concentrations of phosphorus extracts extracted under 1 N H₂SO₄ and L/S ratio 10

Item	Fe	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd
concentration (mg/L)	992	519.9	282.8	1.623	ND	ND

1 N 황산, L/S 비 10의 조건에서 추출된 인 추출액의 중금속 함량을 Table 2에 나타내었다. 소각재가 함유하는 인의 형태는 Al-P, Fe-P의 형태로 존재하기 때문에²⁰⁾ Fe을 포함해 수질오염물질 배출허용기준에 있는 Cr, Zn, Cu, Cd, Pb 5가지 항목의 중금속을 측정하였다. 이 중 Pb와 Cd은 AAS로 검출되지 않았다.

하수슬러지 소각재의 입도분포는 입도분석기를 이용하여 측정하였다(Fig. 1). 하수슬러지 소각재의 중간경(median size)은 115 μ m이었고, 최대빈도경(mode size)은 186 μ m, 80 %의 통과입도(d_{80})는 224 μ m이었다.

3.1.2. 순환골재 잔재물(RAR)의 특성

순환골재 잔재물의 pH를 알아보기 위하여 폐기물 공정시험기준과 토양오염공정시험기준에 있는 시험방법에 따라 pH를 측정하였다. 폐기물공정시험기준의 측정방법에 의한 pH는 10.77이었으며, 토양오염공정시험기준의 측정방법에 의한 pH는 11.24로서 방치시간이 보다 긴 토양오염공정시험기준에 의한 값이 다소 높았다.

또한, 체분석에 의한 순환골재 잔재물의 입도분포를 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순환골재 잔재물의 입도분포를 분석한 결과 500~2000 μ m 입자크기의 무게 %가 전체 순환골재 잔재물 무게의 약 75.3 %를 차지하고 있는 것을 알 수 있었다. 순환골재 잔재물의 중간경(median size)는 약 500 μ m 정도로 조사되었다. 순환골재 잔재물을 시료로 사용시에 따로 체분리하지 않고 사용하였다.

순환골재 잔재물을 증류수 1 L 기준으로 L/S비 5,

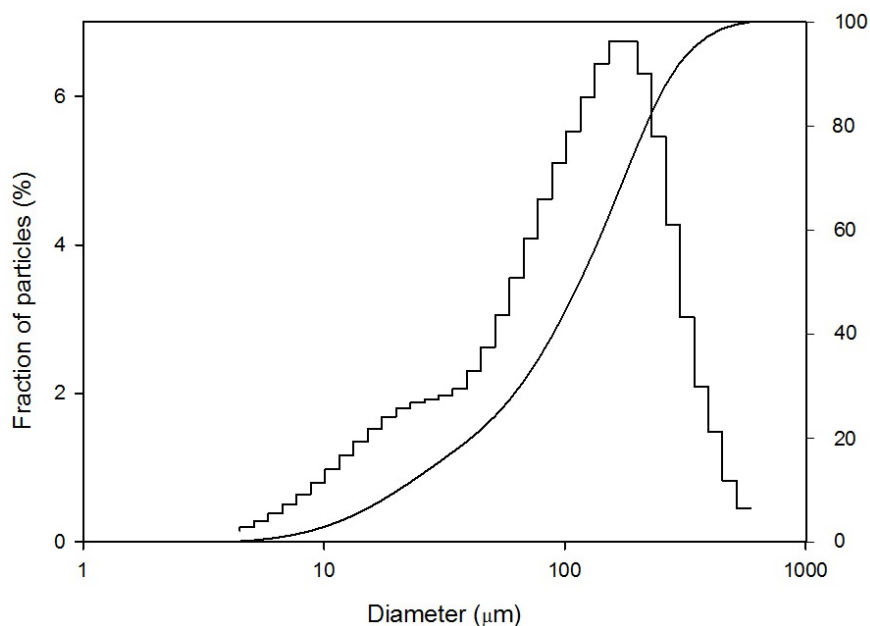


Fig. 1. Particle size distribution of sewage sludge ash

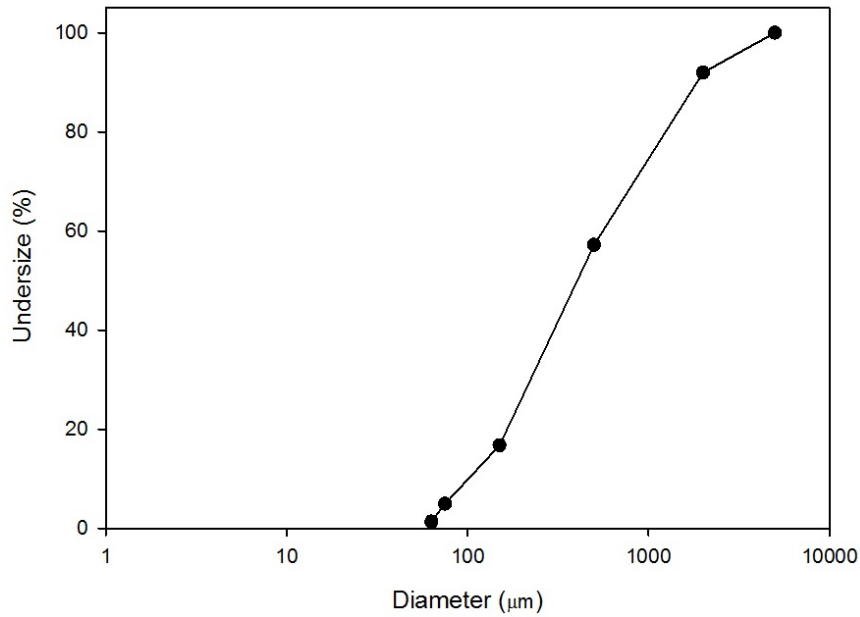


Fig. 2. Particle size distribution of recycled aggregate residue

10, 20 L/kg으로 섞은 후 24시간 방치한 후 pH와 칼슘 농도를 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. pH and Ca concentration according to L/S ratio of recycled aggregate residue

L/S (L/kg)	5	10	20
pH	11.63	11.40	11.82
Leached Ca Conc. (mg/L)	76.5	113.2	309
Ca content in RAR (mg/kg)	382.5	1132	1545

3.2. 최적의 인 추출 조건

3.2.1. 최적의 인 추출액 농도

하수슬러지 소각재를 추출액 농도 1~4 N H₂SO₄을 사용하여 L/S비 5 L/kg로 인을 추출하였을 때의 실험 결과를 Table 4에 나타내었다. 4 N H₂SO₄로 인을 추출하였을 경우 가장 높은 농도의 인이 용출되었다. H₂SO₄의 농도가 높아질수록 용출되는 인의 농도는 높아졌는데, 2 N H₂SO₄의 경우는 1 N H₂SO₄과 비교하여 약 1.1배 더 높았고, 4 N H₂SO₄의 경우 약 1.8배의 인이 용출되었다. 하지만, 4 N H₂SO₄의 경우 추출액의 농도가 너무 높아 약품 비용이 높아진다는 것과 이후 수 처리 시에 추가적인 비용이 발생한

다는 점에서 비경제적이라고 판단되었다. 2 N H₂SO₄의 경우 1 N H₂SO₄과 비교하였을 때, 용출되는 인의 증가량이 미미하여 비효율적이고 비경제적이라고 판단되었다. 따라서 1 N H₂SO₄을 추출액으로 사용하였을 경우가 최적인 것으로 판단된다.

Table 4. Concentration of dissolved phosphorus with different acid extract concentration

acid extract conc.	1 N	2 N	4 N
phosphorus conc. (mg/L)	3085	3274	5450
phosphorus content in SSA (mg/kg)	15424	16370	27251
recovery rate (%)	30.3	32.1	53.5

3.2.2. 최적의 L/S비

Table 5는 L/S비 변화에 따른 인 농도를 나타낸 것으로, L/S 10 L/kg에서 가장 높은 인 농도를 보였다. L/S비 5 L/kg의 경우 인의 회수율이 가장 낮았는데, 이는 소각재의 양이 너무 많아 Jar-tester로 교반 시에 추출액과 잘 섞이지 않아 인의 용출이 적은 것으로 판단되었다. L/S비 20 L/kg의 경우 1 N 농도의 H₂SO₄을 추출액으로 사용할 경우, L/S비 10 L/kg 보다 높은 인 추출 효율을 보이지만, 발생하는 폐수의 양이 많아지기 때문에 최적이라고 판단된다.

Table 5. The concentration of dissolved phosphorus according to L/S ratio

L/S ratio (L/kg)	5	10	20
used SSA weight (g)	200	100	50
phosphorus conc. (mg/L)	3085	3242	1823
phosphorus content in SSA (mg/kg)	15424	32424	36461
recovery rate (%)	30.3	63.7	71.6

3.3. 소각재 인 회수시 순환골재 잔재물 칼슘 추출액의 투입 효과

하수슬러지 소각재 인 추출액과 순환골재 잔재물 칼슘 추출액의 최적 혼합 비율을 알아보기 위해 하수슬러지 소각재 인 추출액 100 mL를 기준으로 1, 5, 10의 비율로 순환골재 잔재물 칼슘 추출액을 넣고 자석교반기를 이용하여 교반한 뒤 혼합액의 pH와 외관 변화를 확인하였다.

인 추출액과 칼슘 추출액 혼합액의 pH를 Table 6에 나타내었다. 1:1로 섞은 혼합액의 경우 pH 변화가 거의 없었고 1:5, 1:10의 경우 pH가 각각 0.59, 0.93 정도 상승했다. 1:1과 1:5의 혼합비율은 혼합 시 색의 변화는 없었다. 하지만 1:10의 경우 혼합 후 교반시에 혼합액의 색의 변화가 생기면서 흰색 침전물이 소량 생성되었는데, pH가 상승하면서 $Ca_3(PO_4)_2$ 형태의 인 화합물이 침전된 것으로 판단되었다. 혼합비

율 1:10의 경우가 효과가 가장 있었으나, 폐액발생이 많아져서 폐액처리비용 증가가 알칼리제 주입량 감소에 따른 경제적 효과를 상쇄할 것으로 판단되며, 따라서 당초 기대했던 알칼리 주입의 보조재로서는 적합하지 않는 것으로 판단하였다.

Table 6. pH change according to mixing ratio of phosphorus extract to calcium extract

phosphorus extract vs. calcium extract	pH
1 : 0	0.95
1 : 1	1.26
1 : 5	1.68
1 : 10	2.02
0 : 1	11.40

3.4. 양이온교환수지를 이용한 중금속 제거

3.2~3.3절에서 얻은 최적의 인 추출 조건에서 양이온교환수지를 인 추출액 100 mL 기준으로 1~20 g 범위로 넣어 200 rpm으로 30분간 교반하여 중금속과 무기물을 제거한 뒤 양이온교환수지의 중금속 제거효율을 알아보았다.

실험은 수질오염물질 배출허용기준에 있는 Cr, Cu, Cd, Pb, Zn 등 5가지의 항목과 XRF를 통해 높은 함유량이 확인되었던 Fe에 대하여 수행하였다. Cr의

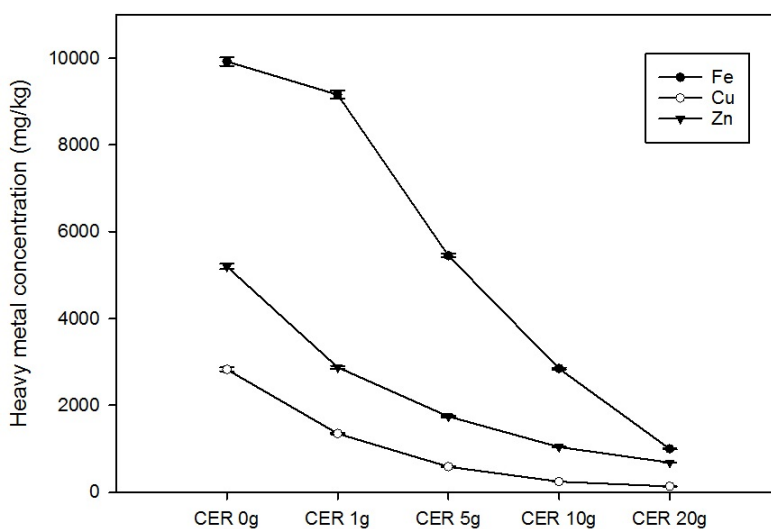


Fig. 3. Removal of heavy metals according to amount of cation exchange resin per 100 mL acid extract

경우 하수슬러지 소각재 인 추출원액에서도 16.23 mg/kg 정도로 낮은 용출율을 보였고 양이온교환수지 1 g으로도 배출허용기준 미만의 제거율을 보였다. Pb의 경우 혼합액에서 검출되지 않았는데, Pb와 Cd의 경우 잔류형태(residual fraction)로 존재해서 1 N H₂SO₄에 녹아 나오지 않은 것으로 예상된다^{21,22)}.

Cu의 경우, 혼합액과 양이온교환수지의 L/S비가 10 L/kg일 때, 약 91 %의 제거율을 보였고, Zn과 Fe의 경우에는 L/S비 20 L/kg일 때 각각 87 %, 94 %의 제거율을 보였다. Fig. 3에 양이온교환수지의 양에 따른 중금속 및 무기물 제거효율을 나타내었다.

3.5. 인 회수를 위한 최적 pH

1 N H₂SO₄를 이용해 L/S비 10 L/kg의 조건에서 30 분간 인을 추출한 인 추출액(SSA)과 순환골재 잔재물과 증류수를 L/S비 10 L/kg에서 얻은 칼슘 추출액(RAR)을 1:5로 섞은 혼합액을 이용해서 5 N NaOH로 pH를 2, 4, 8, 12로 조정해 최적의 침전율을 알아 보았다. Table 7은 pH 변화에 따른 침전물의 양과 인 회수율을 보여준다. pH 2에서는 5 N NaOH 투입 시

Table 7. Ca-P precipitate weight and phosphorus recovery with pH change

pH	2	4	8	12
Ca-P precipitate weight (g/kg)	1.24	6.70	8.79	9.05
P content in precipitate (mg/kg)	383.1	2068	2715	2793
P content in filtrate after pH adjustment (mg/kg)	2818	1124	513	224
P recovery rate (%)	12.0	64.8	84.1	92.6

Table 8. Mass balances of phosphorus recovery process for sewage sludge ash

Case	input (unit : kg)						output (unit : kg)				
	SSA	H ₂ SO ₄	NaOH	Water	RAR	CER	Ca-P (P)	Wastewater	Ash	RAR	CER
1	1	0.49	0.398	11.99	-		0.0781 (0.008)	13.0	0.774	-	
2	1	0.49	0.384	61.99	5		0.0943 (0.020)	62.9	0.774	5	
3	1	0.49	0.334	61.67	5	2	0.0880 (0.015)	62.6	0.774	5	2

색이 뿌옇게 변하면서 침전물이 생겼다가 다시 녹아서 투명해지는 현상이 나타났다. pH 12의 경우는 침전물의 양은 가장 많았지만 색이 황갈색으로 변하였고, 건조 시에는 검붉은색을 띄었는데 이는 여액 속에 남아있던 중금속들이 pH가 상승하면서 침전물과 함께 침전되는 것으로 판단된다. pH 4와 8의 경우는 색의 변화가 없었다. 인 회수율(%)은 pH 4가 64.8 %, pH 8이 84.1%로 약 20 % 정도 높기 때문에 pH 8이 최적인 것으로 판단된다.

3.7. 물질 수지 검토

이상의 실험 결과로부터 소각재로부터 인을 회수하기 위한 공정에서의 물질 수지를 Table 8에 정리하였다.

Case 1은 산 추출액으로 인을 추출한 여액에 5 N NaOH로 인을 응집/침전시켜 회수한 경우이며, Case 2는 산 추출액으로 인을 추출한 여액에 순환골재 잔재물(RAR)을 증류수로 용출시킨 알칼리액을 첨가한 후 5 N NaOH로 인을 응집/침전시켜 회수한 경우이고, Case 3은 Case 2와 동일하나 인을 추출한 여액에 양이온 교환수지(CER)를 넣어 중금속을 제거하는 과정이 추가되었다. 소각재 1 kg 투입시 회수되는 P의 양은 0.008 ~ 0.02 kg-P로 계산되었으며, 이때 처리과정에서 13 ~ 62.9 kg의 폐수가 발생하였다. 알칼리제 및 Ca원으로서 순환골재 잔재물을 이용하는 경우 인 회수량이 증가하고, NaOH 사용량이 다소 감소하지만, 폐수 발생량의 증가 및 순환골재 잔재물 용출과정의 토공 비용 등을 고려하면 경제성이 없을 것으로 판단된다.

4. 결론

하수슬러지 소각재로부터 인을 회수하기 위해 Ca-P 형태로 회수하는 최적의 방법을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실험에 사용된 하수슬러지 소각재 시료 중의 인 함량은 5.0 % (P_2O_5 기준 11.5 %)로 확인되었다. 인 추출 시에 부가적으로 추출되는 중금속 및 무기물의 종류는 Fe 9920 mg/kg, Zn 5199 mg/kg, Cu 2828 mg/kg, Cr 16.23 mg/kg로 확인되었다. 하수슬러지 소각재 시료의 입도분석 결과 4.8-592.4 μm 의 입도분포를 가졌으며, 중간경은 115 μm 이었다.
2. 하수슬러지 소각재 내에 있는 인을 Ca-P 형태로 회수할 때, pH 조정 및 칼슘원으로 사용하기 위해 순환골재 잔재물을 이용하였다. 종류수와 L/S비 5, 10, 20 L/kg의 조건으로 혼합하여 24시간 방치 후 상등액의 pH와 칼슘 농도를 측정한 결과, L/S비 5 L/kg의 경우 pH 11.63, Ca 농도 342.8 mg/kg, L/S비 10 L/kg의 경우 pH 11.40, Ca 1771.5 mg/kg, L/S비 20 L/kg의 경우 pH 11.82, 1532.2 mg/kg의 Ca 농도를 얻었다. 교반하지 않는 조건에서는 L/S 10 L/kg의 조건이 가장 높은 칼슘 농도를 얻을 수 있는 조건이었다.
3. 하수슬러지 소각재에서 인을 추출하는 실험을 진행하였는데, 약품 사용량, 폐수 발생량 등을 종합적으로 감안하였을 때, 황산 농도 1 N, L/S비 10 L/kg, 30분의 추출시간이 최적으로 판단되었다. 위의 최적조건에서 하수슬러지 소각재에서 인을 추출하였을 때, 약 32,424 mg/kg의 인을 회수할 수 있었으며, 인의 회수율은 63.7 %이었다.
4. 하수슬러지 소각재 인 추출액에서 인을 분리 회수하기 위해서 양이온교환수지를 이용하여 중금속 및 무기물을 제거하는 실험을 진행한 결과, 100 mL의 산 추출액에 양이온교환수지 10 g을 적용한 경우 Fe 71.3 %, Cu 82.4 %, Zn 79.9 %, Cr 15 %가 제거되었다. 양이온교환수지 20 g을 사용하였을 시, Fe 89.9 %, Cu 90.5 %,

Zn 86.8 %의 제거율을 보였다.

5. 최적의 인 추출 조건과 혼합 비율로 인 추출액과 칼슘 추출액을 제조, 혼합한 뒤 5 N NaOH를 이용하여 Ca-P 형태의 침전물이 가장 많이 침전되는 최적의 pH를 조사하였다. pH가 11 이상이 되면 침전물의 색이 황갈색으로 변하고, 건조 시 적갈색으로 변하였는데 이는 여액 속에 잔류하고 있던 중금속들이 pH가 상승하면서 침전물과 함께 침전되는 것으로 판단되었다. 인 회수율은 pH 4의 경우 64.8 %, pH 8의 경우 84.1 %로 pH 8이 Ca-P 형태로의 인 회수에 적합한 pH로 판단되었다.
6. 순환골재 잔재물을 사용하지 않은 실험과 비교하였을 때, 침전물의 무게는 증가하였지만, 폐수 발생량이 증가하여 폐수 처리 비용이 증가하는 문제가 발생하여 순환골재 잔재물을 이용하여 인을 회수하는 방법은 경제적 측면에서 타당하지 않다고 판단되었다.

사 사

이 논문은 2017학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

References

1. 2015 Sewage Statistics, Korea Ministry of Environment, (2016).
2. Driver, J., Lijmbach, D. and Steen, I., "Why recovery phosphorus for recycling, and How?", Environmental Technology, 20(7), pp. 652-662. (1999).
3. Liu, Y., Chen, J., Mol, A. P. J. and Ayres, R. U., "Comparative analysis of phosphorus use within national and local economies in China", Resources, Conservation and Recycling, 51(2), pp. 454-474. (2007).
4. Shu, L., Schneider, P., Jegateesan, V. and Johnson, J., "An economic evaluation of phosphorus recovery

- as struvite from digester supernatant”, *Bioresource Technology*, 37(17), pp. 2211-2216. (2006).
5. Schiper, W. J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W. H., Temmink, B. G., Kiestra, F. D. G. and Lijmbach, A. C. M., “Phosphate recycling in the phosphorus industry”, *Environmental Technology*, 22, pp. 1337-1345. (2001).
 6. Franz, M., “Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)”, *Waste Management*, 28, pp. 1809-1818. (2008).
 7. Anderson, M., “Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash(ISSA) into clay-based building products”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, pp. 352-360. (2002).
 8. Herzel, H., Kruger, O., Hermann, L. and Adam, C., “Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production”, *Science of the Total Environment*, 542, pp. 1136-1143. (2016).
 9. Donatello, S., Tong, D. and Cheeseman, C. R., “Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)”, *Waste Management*, 30, pp. 1634-1642. (2010).
 10. Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G. and Shao, L., “Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash”, *Journal of Environmental Sciences*, 24(8), pp. 1533-1538. (2013).
 11. Lee, D. M., Optimal leaching conditions for phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash, Kumoh National Institute of Technology, M.S. Thesis, (2014).
 12. Baek, K. M., Efficient separation of phosphorus from acid leaching solution incinerated sewage sludge ash, Kumoh National Institute of Technology, M.S. Thesis, (2013).
 13. Battsooj, M., Characteristics of phosphorus recovery from sewage sludge ash by sequential acid/alkali elution, Hallym University, M.S. Thesis, (2013).
 13. Choi, W. J., Park, K. M., Yoon, B. G., Kim, M. C. and Oh, K. J., “Recovery of resource from sewage sludge by a struvite-forming method”, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(7), pp. 557-564. (2009).
 14. Choo, Y. D., Kim, K. Y., Ryu, H. D. and Lee, S. I., “Treatment of N, P of auto-thermal thermophilic aerobic digestion filtrate with struvite crystallization”, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(11), pp. 783-789. (2011).
 15. Lee, D. M., Song, Y. H., Baek, K. M. and Jeong, Y. K., “Precipitation and separation properties of the phosphorus extracted from incinerated sewage sludge ash by sulfuric acid”, *J. of Korea Society of Waste Management*, 31(2), pp. 211-217. (2014).
 16. 2015 National Status of Solid Waste Generation and Treatment, Ministry of Environment, (2016).
 17. Ministry of Environment, Solid Waste Process Test Standard, (2017).
 18. Ministry of Environment, Soil Pollution Process Test Standard, (2017).
 19. Ministry of Environment, Water Pollution Process Test Standard, (2014).
 20. Lim, B. H., A study on phosphorus leaching from sewage sludge ash, Hallym University, M.S. Thesis, (2016).
 21. Lee, P. K., Kang, M. J., Choi, S. H. and Shin, S. C., “Chemical speciation and potential mobility of heavy metals in tailings and contaminated soils”, *Economic and Environmental Geology*, 37(1), pp. 87-98. (2004).
 22. Kim, E. J. and Baek, K. T., “Effect of metal speciations on heavy metal removal from contaminated soils solid-state species of heavy metals in soils play important”, *Journal of the Korea Society for Environmental Analysis*, 17(2), pp. 88-94. (2014).