



습식 화학적 방법에 의한 하수 슬러지 소각재에서의 인 회수 기술동향

Trends of phosphorus recovery technology from sewage sludge ash by wet chemical method

이민수·김동진*

Min-Su Lee·Dong-Jin Kim*

한림대학교 환경생명공학과 및 에너지환경연구소

Department of Environmental Science and Biotechnology & Institute of Energy and Environment, Hallym University

pp. 077-087

pp. 089-096

pp. 097-106

pp. 107-113

pp. 115-122

pp. 123-130

pp. 131-143

pp. 145-152

pp. 153-158

pp. 159-168

pp. 169-181

pp. 183-192

pp. 193-200

ABSTRACT

Phosphorus (P) is a limited, essential, and irreplaceable nutrient for the biological activity of all the living organisms. Sewage sludge ash (SSA) is one of the most important secondary P resources due to its high P content. The SSA has been intensively investigated to recover P by wet chemicals (acid or alkali). Even though H_2SO_4 was mainly used to extract P because of its low cost and accessibility, the formation of $CaSO_4$ (gypsum) hinders its use. Heavy metals in the SSA also cause a significant problem in P recovery since fertilizer needs to meet government standards for human health. Therefore, P recovery process with selective heavy metal removal needs to be developed. In this paper some of the most advanced P recovery processes have been introduced and discussed their technical characteristics. The results showed that further research is needed to identify the chemical mechanisms of P transformation in the recovery process and to increase P recovery efficiency and the yields.

Key words: Acid treatment, Alkali treatment, Phosphorus recovery, Sewage sludge ash, Wet chemical method

주제어: 산 처리, 염기 처리, 인 회수, 하수 슬러지 소각재, 습식 화학적 방법

1. 서 론

1.1 연구 배경

인(P)은 생물에게 필수적인 영양소이면서 동시에 그 무엇으로도 대체할 수 없는 물질이다. 인은 비료의 주성분으로 사용되며 거의 대부분 인광석으로부터 제조한다. 인광석의 매장량은 모로코, 중국, 사하라, 미국, 알제리 등 일부 국가에 국한되어 있으며 현재 이용 가능한 인광석 매장량은 향후 100년 전후로 고갈 될 것으로 전망되고 있다 (Cooper et al., 2010). 유럽연합(EU)에서는 경제적 중요성과 공급 위험성이 있는

20개의 주요 원료물질 가운데 인광석을 포함하였다 (European commission, 2014). 따라서 인의 안정적인 공급을 위해서 인광석이 아닌 다른 곳에서 인을 재활용하는 방안에 많은 관심이 모아지고 있다.

하수처리장에서 발생하는 하수 슬러지는 다량의 인을 함유하고 있어 2차적인 인 자원으로 대두되고 있다. 그러나 하수 슬러지는 폐기물관리법 규정에 따라 사업장 배출시설계 폐기물로 분류되며, 유기물의 농도가 높고 일부 중금속이 높은 농도로 혼합되어 있기 때문에 환경에 배출될 경우 부정적인 영향을 끼칠 수 있다. 그 동안 하수 슬러지는 해양투기, 소각, 매립의 방법으로 처리해 왔지만, 해양환경 보호에 관한 국제적인 추세에 따르기 위해 정부는 2006년 2월 해양환경 관리법 시행규칙의 개정을 통해 해양배출기준을

Received 5 December 2017, revised 5 February 2018, accepted 20 March 2018

*Corresponding author: Dong-Jin Kim (E-mail: dongjin@hallym.ac.kr)

대폭 강화하였다. 또한 2009년 1월 해양오염방지에 관한 국제협약인 “런던협약 96의정서”에 가입하면서 2012년부터 하수 슬러지의 해양배출을 전면 금지하였다.

Fig. 1을 보면 최근 10년간 우리나라 하수 슬러지 발생량은 지속적으로 증가하는 추세를 보이고 있다 (National sewer information system, 2014). 따라서 늘어나는 하수 슬러지를 효과적으로 처리하고 에너지나 자원으로 회수하는 방안이 필요하다. 우리나라 하수 슬러지의 처리 현황을 살펴보면 2014년 12월 말 기준 하수 슬러지 처리시설은 총 95개소로 크게 재활용, 소각, 매립, 건조하여 처리하고 있다. 그 중 재활용은 전체 처리량 가운데 56%를 차지하고 있으며 재활용 방법은 다시 연료화, 비료화, 시멘트 소성물로 이용하는 기타 방법으로 나뉜다 (Fig. 2). 하수 슬러지 자체를 자원으로 재활용 하기에는 높은 함수율로 인한 부피, 악취 등의 문제 때문에 처리가 다소 어렵고 비용이 많이 드는 단점이 있다. 하수 슬러지를 소각하여 생성되는 하수 슬러지 소각재(sewage sludge ash, SSA)는 수분과 유기물이 거의 제거되어 부피가 작고 악취가

없으며 무기물은 농축되어 자원회수를 위한 좋은 원료가 될 수 있다. 또한 인의 함량도 소각 후 크게 증가되어 약 10% 가량의 인을 함유하고 있어 인광석을 대체할 수 있는 자원이 될 것으로 예측된다.

1.2 인 회수 및 재활용의 필요성

인은 질소, 칼륨과 함께 모든 생명체 성장에 필수적 요소로서 특히 비료로 널리 사용되고 있다. 생명체에서 인은 모든 세포에서 필요로 하는 필수 미네랄로써 대부분이 인산염(phosphates) 형태로 존재한다. 이러한 인은 유전정보를 보관하는 DNA나 RNA의 주요 구성 원소이고 뼈의 중요한 구조적 구성물(hydroxyapatite) 임과 동시에 세포막의 중요한 구조적 성분인 인지질을 이루기도 한다. 또한 세포 내 에너지 생산과 저장은 ATP 등의 인산화된 구성물로 이루어져 인은 생명체에 있어서 필수적인 원소라고 할 수 있다.

토양에 분포하는 인은 식물 성장에 기여하며 생명체에 흡수되고 잉여 인은 다시 재이용되거나 하천 생태계로 유출된다. 식품이나 비료에 포함된 인은 대개 생활 하수나 농업 용수 등을 통하여 하천으로 배출된다. 배출된 인은 호수와 같은 폐쇄성 수역에 도달하게 되면 부영양화의 원인이 될 수 있다. 따라서 이와 같은 특징으로 보았을 때 인은 필수적인 원소이면서 부영양화 같은 환경문제를 일으킬 수 있는 잠재적 오염 물질이기도 하다 (Ryther et al., 1971).

농업에서 인은 주로 비료를 통해 공급되고 비료의 인은 인광석(phosphate rock)으로부터 공급된다. 인광석은 인회석(apatite)를 함유하는 암석으로 생화학 기원의 퇴적암이다. 인광석은 유기물이 퇴적되어 나타나는 2차 광상으로 평균적으로 인(P_2O_5)을 30% 가량 함유하며 (Vuuren et al., 2010), 인광석의 가치는 인의 함량과 순도에 따라 결정된다. 그런데 전 세계 인광석 매장량은 690억 톤 (2015년 기준)이며 중국, 미국, 모로코 등 3개국이 세계 매장량의 약 80%를 차지하고 있다. 특히 모로코의 매장량은 500억 톤으로, 전 세계 매장량의 약 73%를 차지하고 있으며 중국이 뒤를 이어 37억 톤으로 세계 매장량의 약 5.4%를 생산하고 있다. 따라서 대부분의 인광석은 모로코에 집중적으로 매장되어 있다 (Jewell and Kimball, 2016). 그런데 이러한 매장량은 향후 100년 전후로 고갈될 것으로 전망된다 (Cooper et al., 2010). 따라서 Fig. 3에 보인 바와 같이 인광석의 중요성과 안정적인 확보에 대한

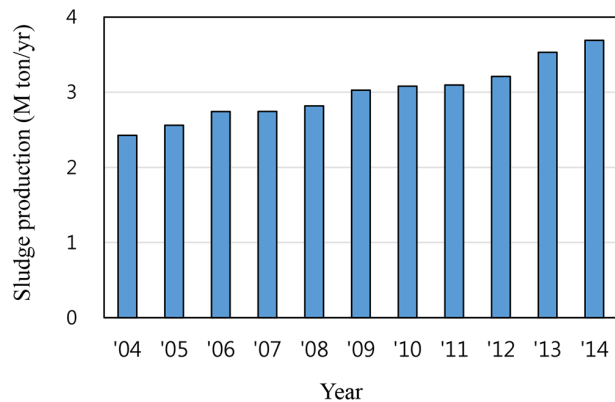


Fig. 1. Annual sewage sludge production in Korea (National sewer information system '14).

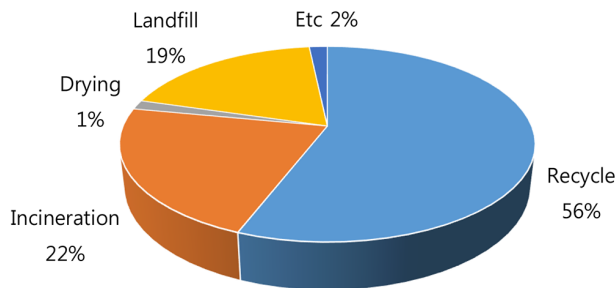


Fig. 2. Current status of sewage sludge treatment in Korea (National sewer information system '14).

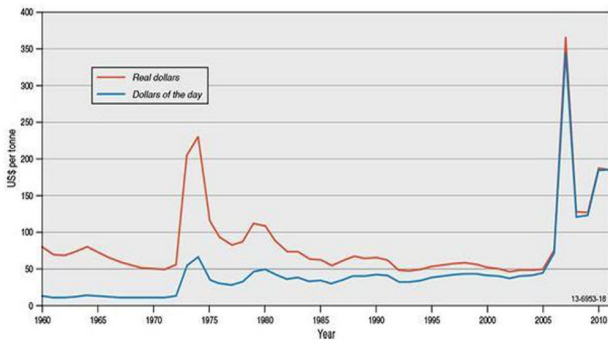


Fig. 3. Phosphate rock price fluctuation trend in Morocco (1960~2010) (Mew, 2016).

불안감으로 인해 인광석 가격은 폭등과 폭락의 변동성이 매우 심하게 나타난다 (Mew, 2016). 우리나라의 경우 인광석은 전량 수입에 의존하고 있으며 최근의 국제적 상황에 비추어 보았을 때 폐기되는 인을 회수하고 재활용하는 기술을 개발/보급 할 필요가 있다.

1.3 인 화합물의 종류 및 특징

자연적으로 인은 대부분 토양과 암석 등에 광물 형태로 존재하다가 풍화나 용해 과정을 통해 수생태계에 유입되거나 토양에서 다시 유기화합물 형태로 전환된다. 인공적으로는 인광석으로부터 H_3PO_4 을 제조한 후 비료 등 화학물질로 사용된 후 인은 다양한 경로로 배출되어 하천을 통해 바다로 유입된다. 하·폐수의 인은 인산 이온이나 침전된 인산염 형태로 주로 존재하고 인산 이온은 인산염, 축합인산(트리폴리인산), 피로인산($H_4P_2O_7$) 등의 화합물 외에 유기인으로도 존재한다.

질소의 경우 순환 체계를 통해 기상, 액상, 고상에 모두 존재할 수 있으나 인의 경우 강한 환원 조건이 아닌 이상 액상과 고상에서만 존재할 수 있다. 특히 수용액 상에서 주로 존재하는 인산 이온의 경우 pH에

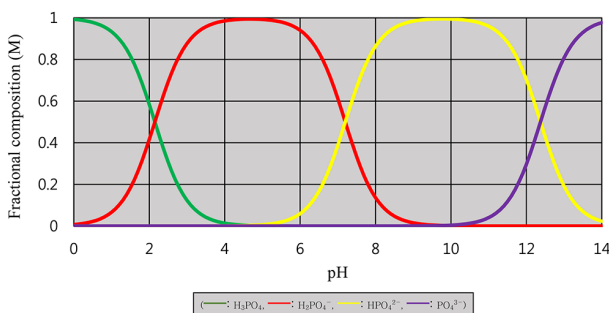


Fig. 4. Speciation of orthophosphates depending on pH expressed as mole fraction of total P.

따라 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 등으로 존재한다 (Fig. 4). 또한 고상에서 인은 $Ca_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $FePO_4$ 등의 금속 화합물 혹은 hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$), struvite ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) 등의 광물로 존재할 수 있다.

1.4 인의 화학적 결합

1.4.1 인의 응집 및 침전

대부분의 하·폐수 처리장에서는 응집/침전 방법을 이용하여 인을 제거하고 있다. 인은 위해 알루미늄(Al), 철(Fe), 석회(Ca) 등의 다가 금속염(multivalent metal salts)을 주입하여 인산염과 응집시켜 침전 제거한다. 이때 인과 각 금속의 화학결합은 다음과 같이 있다.

1.4.2 인 표면 복합체 형성(Surface complexation)

인은 응집에 의한 화학적 결합 외에도 고형물의 표면에서 다른 이온들과 결합 또는 흡착에 의해 복합체를 형성하기도 한다 (Elzinga and Sparks, 2007). 고형물 표면의 작용기와 용액의 이온 또는 분자가 결합하는데 있어 둘 사이에 물 분자가 개입하는 복합체를 외부 계면흡착(outer sphere adsorption), 물 분자의 개입 없는 직접 복합체를 내부 계면흡착(inner sphere adsorption)이라고 한다 (Torres et al., 1996). 외부 계면흡착의 경우 정전기적 인력에 의해 유지되며 복합체 형성이 비특이적이다. 외부 계면흡착의 예로 정전기적 흡착을 들 수 있다. 반면에 내부 계면흡착의 경우 고형물 표면과 이온 사이의 화학반응에 의해 유지되며 복합체 형성에 특이성을 갖는다. 내부 계면흡착의 예로는 리간드 교환을 예로 들 수 있다. 일반적으로 내부 계면흡착의 경우 이온결합이나 공유결합 혹은 이 두 가지 결합이 동시에 작용할 수 있어 정전기적 인력에 의해 유지되는 외부 계면흡착에 비해 매우 안정하다 (Dunnivant et al., 2006; Blume et al., 2016).

1.5 하수 슬러지 소각재(SSA)의 특징

현재까지 하수 슬러지로부터 인을 회수하는 연구가 많이 진행되어 왔다 (Blöcher et al., 2012; Güney et al., 2008; Levlin et al., 2004; Niewersch et al., 2008; Pastor et al., 2008). 그러나 하수 슬러지는 수분 함량이 높고 악취 등의 문제와 처리 비용이 비싸다는 문제가 있다. 이러한 문제를 보완하는 대체 원료로 하수 슬러지 소각재(SSA)가 부각되고 있다. SSA는 슬러지를 소각한 후

잔류하는 재를 일컫는다. SSA는 수분과 유기물이 거의 제거되어 슬러지에 비해 부피가 대폭 줄어들고 악취가 나지 않으며 인의 함량도 매우 높아 인을 회수하기에 좋은 재료가 된다 (Krüger et al., 2015; Herzel et al., 2016).

일반적으로 SSA에는 Al-P, Fe-P, Ca-P 등 금속과 결합한 형태의 인 화합물이 존재하게 된다 (Petzet et al., 2012). 그러나 SSA 내의 인을 회수하여 토양에 비료나 토양 개질제로 사용하기 위해서는 Al-P, Fe-P 형태의 인 화합물이 아닌 식물이 이용 가능한 Ca-P 혹은 Mg-P 형태의 인 화합물로 회수해야 한다. 또한 SSA에는 중금속도 다량 함유하고 있기 때문에 비료 기준치를 초과하는 경우 중금속 제거도 필요하다 (Jeon and Kim, 2018). 각 인 화합물들의 pH에 따른 용해도가 서로 상이하기 때문에 이 같은 용해도 차이를 이용하여 원하는 형태의 인 화합물로 회수하면서 중금속을 제거하는 것이 습식 화학적 인 회수 기술의 기본적인 원리이다. Fig. 5는 여러 인 화합물의 pH에 따른 용해도를 나타낸다 (Gustafsson, 2012).

습식 화학적 인 회수 기술은 염기나 산을 이용하여 SSA의 인을 용출시킨 다음 각 기술 별로 후처리를 거쳐 원하는 형태의 인으로 회수한다. 그러나 SSA의 인 회수율을 높이는 것과 중금속과 같은 불순물 제거 문제, 각 공정상에서의 인의 거동 변화 혹은 메커니즘을 명확하게 밝히는 것, 그리고 이의 경제성 평가 및 LCA 등은 여전히 해결해야 할 숙제로 남아있다.

본 논문에서는 인의 기본적인 연구 배경과 특징을 서술하고 현재까지 발표된 SSA를 이용한 습식 화학적 인 회수 기술들을 정리하여 향후 이 분야 기술개발 동향과 방향을 파악하고자 한다. 이를 토대로 향후 인

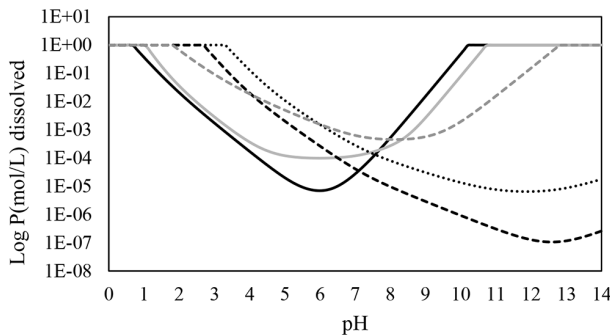


Fig. 5. Various solubility curves of the phosphate compound made by Visual MINTEQ 3.0. (Black solid line: $AlPO_4$, grey solid line: $FePO_4$, black dashed line: hydroxyapatite, grey dashed line: $CaHPO_4$, dotted line: $Ca_3(PO_4)_2$).

회수 공정상 문제점들의 보완 방법에 대하여 추론하고 향후 기술의 발전 방향을 제시하고자 한다.

2. 습식 화학적 인 회수 기술 연구 개발 동향

2.1 인의 제거 및 회수 기술

2.1.1 물리·화학적 처리 기술

폐수에 존재하는 인을 제거하는 물리·화학적 처리 방법은 인(ortho 인산)을 화학물질을 이용하여 난용성 물질로 응집시킨 후 침전된 인 화합물을 물리적으로 제거하는 방법이다. 일반적으로 Al, Fe, Ca 등의 금속 양이온들은 폐수 내 인의 침전에 사용할 수 있다. 이 가운데 알루미늄(Al), 철(Fe)을 함유한 화학물질이 응집제로 가장 널리 사용되며 칼슘의 경우 석회($Ca(OH)_2$)의 형태로 사용된다.

2.1.1.1 알루미늄을 이용한 인의 응집 침전

인의 응집 및 침전 제거를 위한 알루미늄 화합물로는 황산 알루미늄 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), 알루미늄산나트륨($NaAlO_2$), PAC(polyaluminum chloride) 등이 있다. 이 중에서도 가장 널리 사용되는 것이 Alum으로 잘 알려진 황산 알루미늄 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)이다. Alum의 응집 침전 pH 범위는 5.5~8.5이며 이 범위에서 인은 대부분이 $H_2PO_4^-$ 형태로 존재한다. 따라서 Alum과 인산 이온의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

폐수 내의 인산염은 $AlPO_4$ 형태로 응집 침전되며, 양론적으로 계산하면 1 mg P의 제거에는 약 0.87 mg의 Al^{3+} 가 필요하다.

2.1.1.2 철을 이용한 인의 응집 침전

인의 응집 및 침전 제거를 위한 철 화합물로는 황산 제1철 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 황산 제2철($Fe_2(SO_4)_3$), 염화 제2철 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 등이 있다. 이 중 황산 제1철($FeSO_4$)의 경우 철이 제1철 (Fe^{2+}) 형태로 존재해 응집 반응 시 산화과정인 한 번 더 필요하다. 따라서 일반적으로 황산 제2철 ($Fe_2(SO_4)_3$)과 염화 제2철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)이 주로 사용된다. 또한 알루미늄과 마찬가지로 철염 응집제의 응집 침전 pH 범위는 5.5~8.5이며 이 범위에서 인은 대부분이 $H_2PO_4^-$ 형태로 존재한다. 따라서 철염 응집제와 인산 이온의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

폐수 내의 인산염은 $FePO_4$ 형태로 응집 침전되며,



양론적으로 1 mg의 P 제거에는 약 1.8 mg의 Fe^{3+} 또는 Fe^{2+} 가 필요하다.

2.1.1.3 칼슘을 이용한 인의 응집 침전

인의 응집 침전 제거를 위한 칼슘 화합물로는 주로 석회($Ca(OH)_2$)가 사용된다. 앞서 언급한 알루미늄염 응집제나 철염 응집제와는 다르게 칼슘을 이용한 응집 침전의 pH 범위는 알칼리 범위이다. 따라서 원활한 응집을 위해서 폐수의 pH를 알칼리 범위까지 상승시켜야 한다. 이 과정에 많은 양의 슬러지가 발생하여 석회를 이용한 인의 응집 처리 방법은 실제로 적용하기에 많은 제약이 따른다. 또한 알칼리 범위에서의 인은 대부분이 PO_4^{3-} 형태로 존재한다. 따라서 석회와 인산 이온의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

폐수 내의 인산염은 hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$) 또는 $Ca_3(PO_4)_2$ 형태로 응집 침전되며, 양론적으로 1 mg의 P 제거에는 약 1.94-2.15 mg의 Ca^{2+} 가 필요하다.

2.1.2 생물학적 인 처리 기술 (EBPR)

폐수 내에 존재하는 인의 생물학적 처리 방법은 인 축적 미생물(PAOs, phosphorus accumulating organisms)을 이용해 제거하는 방법이다. 일반적으로 생물학적 인 제거 방법으로 EBPR(enhanced biological phosphorus removal)을 이용한다 (Comeau et al., 1986). EBPR은 혐기 조건과 호기 조건의 연속 흐름에서 PAOs의 기작에 의해 일어난다(Fig. 6). 먼저 혐기 조건에서 PAO는 아세트산과 같은 휘발성 지방산(VFA, volatile fatty acid)을 섭취하고 세포에 축적되어 있는 다중인산염(Poly-P)이 분해될 때 나오는 에너지를 이용하여 PHB(poly- β -hydroxybutyrate) 형태로

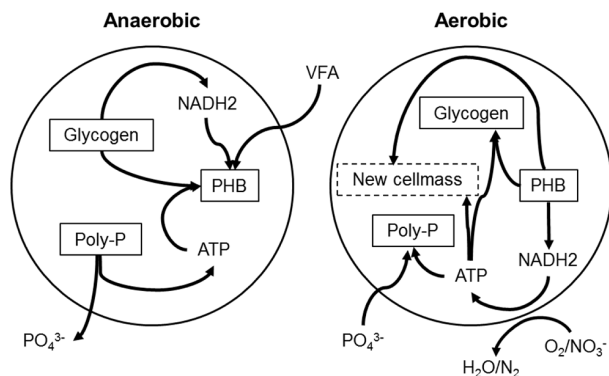


Fig. 6. Biological phosphorus removal under anaerobic and aerobic conditions.

전환하여 저장한다. 이때 ATP와 Poly-P의 분해에 의해 생성되는 ortho 인산(PO_4^{3-})을 세포 밖으로 방출시킨다. 그러나 폐수 내 조건이 호기 상태로 변경되면 세포 내에 저장된 PHB를 이용하여 호흡에 의해 에너지를 생산하고 잉여 에너지로 Poly-P를 합성하면서 인을 흡수한다. 이후 인의 과잉 섭취로 인해 발생하는 슬러지를 물리적으로 제거함으로써 폐수 내의 인을 높은 효율로 제거할 수 있다.

2.2 SSA로부터의 습식화학적 방법에 의한 인 회수기술

2.2.1 SSA를 이용한 습식 화학적 인 회수

하수 슬러지에 존재하는 인은 다양한 형태로 존재한다. 하수 슬러지의 인을 회수하기 위해서는 먼저 고형물에 존재하는 인을 액상으로 용출이 선행되어야 한다. 이를 위해서 하수 슬러지의 초음파 처리, 열처리, 오존처리, 습식 화학적 처리 등 여러 가지 전처리 기술이 개발되어왔다. 이 중에서도 비교적 간단하게 인을 용출시켜 회수하며 기존 공정에도 적용하기 쉬운 습식 화학적 처리 방법에 대한 연구가 많이 진행되었다. Kim et al. (2015)은 열처리와 알칼리 처리를 병행하여 슬러지의 인을 효과적으로 용출시켰고 이때 인 용출율은 최고 94%으로 나타났다. 또한 Ali et al. (2016)의 연구에서는 PAC를 이용해 응집된 하수 슬러지를 산과 알칼리를 순차적으로 처리하여 용출하였으며 인 용출율은 최고 91.7%로 달하였다. 이러한 하수 슬러지를 이용한 인 회수의 방법은 높은 인 용출율에 비하여 슬러지 자체의 높은 함수율과 큰 부피, 악취 등의 문제 때문에 탈수 및 건조 등의 전처리가 필연적이다. 따라서 하수 슬러지를 이용한 인 회수 공정은 처리가 다소 어려울 뿐만 아니라 처리 비용이 커진다는 문제점이 있다.

이러한 문제를 개선하기 위해 하수 슬러지 소각 후 발생하는 SSA가 대체 원료로 대두되었다. SSA는 소각과정에서 수분과 유기물이 모두 제거되어 슬러지에 비하여 훨씬 부피가 작고 무기물 형태의 인만 존재한다. 이때 무기인은 대부분 금속 이온과 결합한 형태로서 $AlPO_4$, $FePO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ 등으로 존재한다 (Lee and Kim, 2017; Jeon and Kim, 2018). 이와 같은 형태의 금속 결합 인들은 pH에 따라서 서로 다른 용해도를 갖는다. 습식 화학적 방법에 의한 인 회수 기술은 이러한 금속 결합 인을 산이나 염기 조건에서 용해도 차이를 이용하여 원하는 형태의 인으로 회수하는 기술을 말한다. 또한 대부분의 SSA에는 인 뿐만 아니라 중금속이 존재한다. 이러한 중금속은 인과 더

pp. 077-087

pp. 089-096

pp. 097-106

pp. 107-113

pp. 115-122

pp. 123-130

pp. 131-143

pp. 145-152

pp. 153-158

pp. 159-168

pp. 169-181

pp. 183-192

pp. 193-200

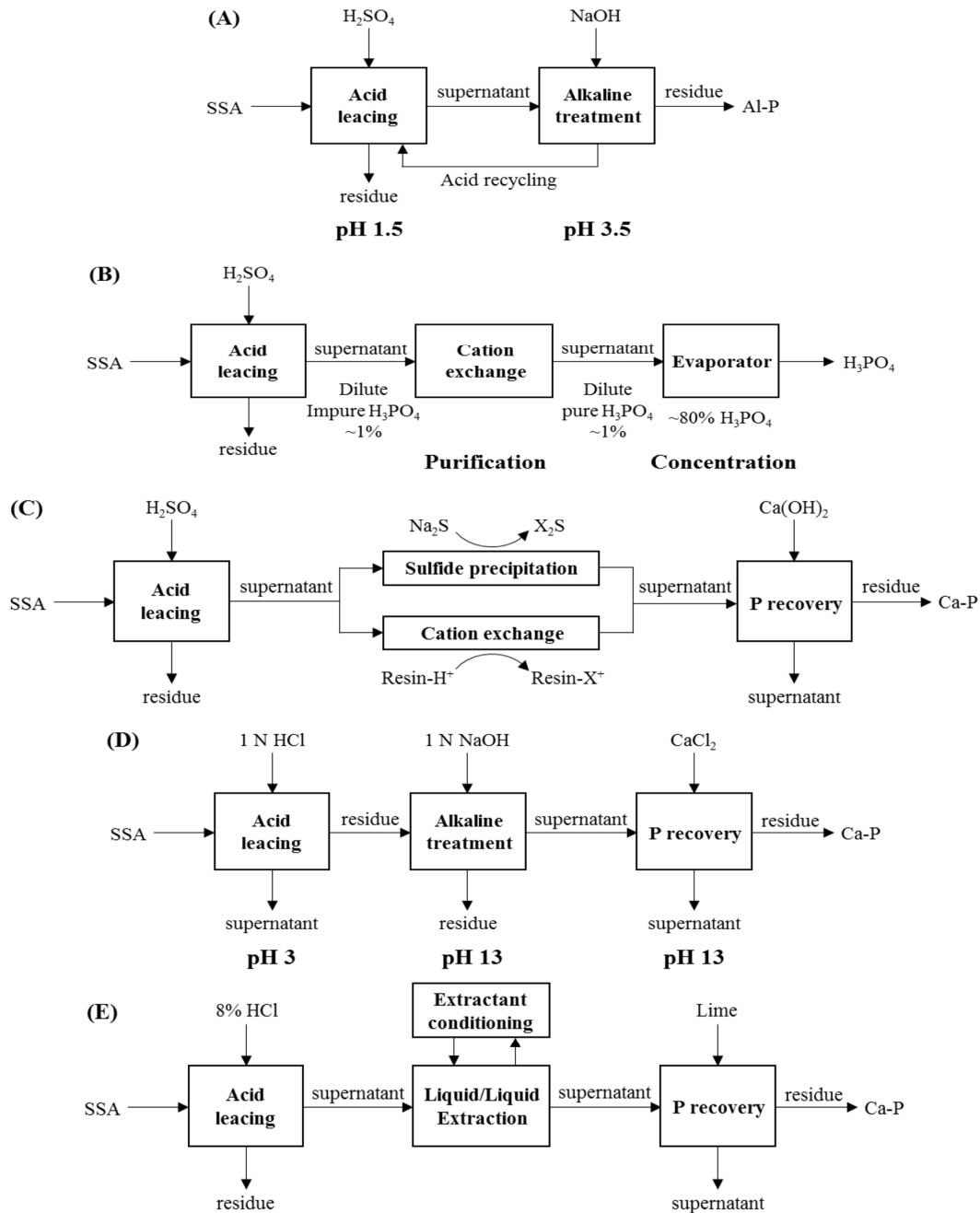


Fig. 7. Summary of some experimental processes for P recovery from SSA reported in the literature; (A) Schaum et al. (2007), (B) Donatello et al. (2010), (C) Franz (2008), (D) Petzet et al. (2012), (E) Dittrich et al. (2009).

불어 여러 가지 양이온의 함량에 비하여 매우 적은 양이지만 비료 기준을 초과하는 경우 SSA를 비료, 토양 개질제 등으로 사용할 수 없다. 따라서 습식화학적 방법에 의한 인 회수 기술은 중금속 제거를 위한 공정을 동시에 고려해야 한다.

현재까지 습식 화학적 방법을 이용한 SSA로부터의

인 회수에 관한 다수의 논문이 발표되었다. SSA에서 습식 화학적으로 인을 회수하는 기술에는 Schaum et al. (2007)의 ‘SEPHOS’, Donatello et al. (2010)의 ‘BIOCON’, Franz et al. (2008)과 Petzet et al. (2012)의 ‘SESAL-PHOS’, Dittrich et al. (2009)의 ‘PASH’ 공정 등이 있으며 몇 가지 습식 화학공정 개요를 다음에 나타내었다(Fig. 7).



2.2.2 초기의 습식 화학적 인 회수 기술

습식 화학적 방법을 이용한 SSA로부터의 인 회수 기술은 초기 Oliver and Carey (1976)에 의해 발표되었다. 이들은 총 8개의 SSA 시료를 H_2SO_4 와 HCl을 이용하여 용출하였고 pH 1.5 미만의 조건에서 각각 76, 61%의 인을 회수하였다. 그러나 이들이 SSA로부터 인을 회수하는 공정을 개발하는 시기인 1976년 당시에는 이러한 공정이 경제적으로 이점이 없다고 결론지었다. 그러나 이후 인광석의 고갈로 인한 희소성의 발생으로 인광석의 가격은 지속적으로 증가하였고 결과적으로 인의 회수 연구에 대한 많은 연구자들과 정부의 관심이 증가하였다 (Driver et al., 1999; Schipper et al., 2001; Levlin et al., 2002; Cordell et al., 2009; Cooper et al., 2011).

2.2.3 염기를 이용한 인 용출

일본의 sewerage technology development project (SPIRIT21) committee (2007)는 SSA로부터 부가가치가 높고 토양에 대한 환경 품질 기준을 맞춘 인 비료 또는 인의 액상 원료를 만들기 위한 공정을 고안해냈다. 먼저 SSA를 KOH와 혼합하여 소각재의 인 용출을 진행했다. 이 혼합액을 고형물과 액상으로 분리해냈고 액상은 K_3PO_4 형태로 존재해 인의 액상 시료로 사용할 수 있다고 발표했다. 그러나 토양에 직접 사용하기 위해서는 토양에 장기간 잔류할 수 있어야 하기 때문에 추가적인 공정을 통해 인을 고형물 형태로 전환시키는 과정이 필요했고, 이 액상에 석회를 첨가하여 인을 칼슘과 결합하여 Ca-P 침전을 유도했다.

이와 같이 SSA로부터 인을 회수하기 위해서는 고형물로 존재하는 SSA를 산이나 염기를 이용하여 액상으로 용출시키는 과정이 필수적이다. Stark et al. (2006)은 SSA의 용매에 따른 인의 용출 정도를 확인하기 위해 대표적인 강산과 강염기인 HCl과 NaOH를 이용하여 SSA의 용출 실험을 진행하였다. 실험은 0.5 g의 시료(SSA)를 25 mL의 서로 다른 농도(0.25, 0.5, 1 M)의 HCl 또는 NaOH와 2시간 동안 반응시켜 고액 분리하였다. 이후 액상에 존재하는 인의 양을 측정할 결과 0.25, 0.5, 1 M의 HCl로 용출 시 각각 SSA 내 전체 인 대비 용출된 인의 양이 65, 75, 85%로 나타났고, 같은 농도의 NaOH로 처리 시에는 각각 30, 55, 70%가 용출되었다. 결과적으로 같은 농도 조건에서 HCl을

이용할 때가 NaOH를 이용할 때 보다 높은 용출율을 보였다. 또한 Biswas et al. (2009)의 연구에서도 SSA의 용출 용매로 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, H_3PO_4 , NaOH를 이용하여 용출 정도를 확인하였다. 이 경우에도 NaOH에 비해 산을 이용했을 때 용출 효과가 월등하게 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유로 많은 연구자들이 염기 대신 산을 이용한 인 회수 방법을 연구하였다.

2.2.4 산을 이용한 인의 용출

2.2.4.1 H_2SO_4 를 이용한 인의 용출

인 용출에서는 산 중에서도 값이 저렴하고 대표적인 강산으로 알려진 H_2SO_4 가 인 회수 공정에 많이 사용되었다. 그런데 SSA로부터 인을 회수하는 방법에 있어서 한 가지 문제점은 산 또는 염기를 이용하여 SSA로부터 인을 용출시킬 때 인 뿐만이 아니라 다른 금속 양이온이나 중금속도 동시에 용출이 일어난다는 것이다 (Biswas et al., 2009; Tan et al., 2011; Lee et al., 2014). 이러한 이유 때문에 SSA의 용출 이후 액상에 존재하는 인을 자원으로 사용할 수 있는 형태로 전환하는 공정이 필요하다.

Takahashi et al. (2001)은 H_2SO_4 를 이용한 SSA의 용출 이후 Al-P 형태로 인을 회수하기 위한 공정을 고안하였다. 먼저 SSA를 H_2SO_4 와 반응시켜 pH 2 이하의 조건에서 산 용출을 진행하였다. 산 용출을 마친 후 혼합액은 여과를 통해 고액 분리를 진행하였다. 이때 발생하는 액상에 $NaHCO_3$ 를 투입하여 pH를 4까지 단계적으로 증가시켰다. 또한 액상에 존재하는 인과 알루미늄의 $AlPO_4$ 침전의 양론비 1:1을 맞춰주기 위하여 추가로 $Al_2(SO_4)_3$ 를 투입하였다. pH가 4까지 증가한 산 용출액의 인과 알루미늄은 $AlPO_4$ 형태로 침전이 일어난다. 이때 발생된 침전물을 고액 분리를 통해 회수하였다. 또한 이 단계에서 액상에는 다량의 중금속이 존재하게 된다. 따라서 $Ca(OH)_2$ 또는 NaOH를 투입하여 pH를 10까지 증가시켜 중금속들을 수산화물로 침전을 유도했다.

Schaum et al. (2007) 역시 H_2SO_4 를 이용한 SSA의 용출 이후 Al-P형태로 인을 회수하기 위한 공정을 고안해냈다. Takahashi et al. (2001)의 방법과 유사하게 먼저 SSA를 고액비 (liquid/solid) 10으로 H_2SO_4 과 반응시켜 pH 1.5 미만에서 액상 상으로 산성 용출을 진행하였다. 이를 원심분리기로 고액 분리한 후 액상에

pp. 077-087

pp. 089-096

pp. 097-106

pp. 107-113

pp. 115-122

pp. 123-130

pp. 131-143

pp. 145-152

pp. 153-158

pp. 159-168

pp. 169-181

pp. 183-192

pp. 193-200

NaOH를 투입하여 목표 pH인 3.5까지 단계적으로 증가시켰다. pH의 상승으로 AlPO_4 의 침전이 일어나게 되고 이를 고액 분리 후에 회수하였다. Takahashi et al. (2001)와 Schaum et al. (2007)이 사용한 공정의 공통점은 산으로 용출시킨 인을 AlPO_4 형태로 회수하였다는 점이다. 그러나 AlPO_4 를 비료로써 사용할 때에는 토양으로 Al^{3+} 의 용해 가능성 때문에 오히려 토양에 악영향을 끼칠 수 있다. 따라서 AlPO_4 가 아닌 다른 형태의 인 회수가 필요했다.

Donatello et al. (2010)와 Franz (2008)는 SSA 내에 존재하는 인을 AlPO_4 가 아닌 다른 형태로 회수하고자 하였다. 먼저 Donatello et al. (2010)의 경우 SSA를 농업용 H_3PO_4 를 만들기 위한 재료로 사용하였다. 최적의 조건을 결정하기 위해 H_2SO_4 농도, 고액비, 반응시간을 각각 다르게 하여 용출 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 SSA들은 대부분의 인이 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 형태로 존재했다. 최적 조건을 찾기 위한 여러 가지 실험 결과 H_2SO_4 의 농도는 반응을 통해 인산염을 얻을 수 있는 양론적 최소량인 0.19 M, 고액비는 20, 반응시간은 120분으로 결정하여 H_3PO_4 생산 실험을 진행하였다. 먼저 고액비20으로 SSA와 0.19 M의 H_2SO_4 를 120분 동안 반응시켜 액상으로 인과 금속 이온들을 용출시키고 이를 고액 분리하여 액상을 회수하고 중금속 및 여러 금속이온을 제거하기 위해 양이온 교환 수지를 이용하였다. 양이온 교환 수지를 거친 액상은 증발기를 통해 다시 농축하고 최종적으로 SSA를 농업용으로 사용이 가능한 인산으로 회수하였다. 이때 평가 항목으로는 양이온 교환 수지 통과 전과 후의 H_3PO_4 , SO_4^{2-} , Zn, Fe, Ca, Mg, Al의 농도를 측정하였다. 실험 결과 H_2SO_4 를 이용한 용출 실험에서 7개 SSA 시료의 용출율은 약 72~91%로 나타났다. 또한 SSA 용출 시 Mg, Al이 가장 많이 동시에 용출되었다. 산 용출 이후 양이온 교환 수지를 통한 양이온 및 중금속의 제거율은 Zn, Fe, Ca, Mg, Al이 각각 99.86, 99.82, 99.05, 99.99, 99.95%로 모든 평가항목이 거의 완벽하게 제거되었다. 이와 동시에 인의 농도는 일정하게 유지되었다. 최종적으로 회수된 H_3PO_4 는 85%의 농도로 농축시켜 농업용으로 적합한 등급으로 회수되었다.

Franz (2008)는 SSA를 H_2SO_4 와 CaO 용액을 이용하여 calcium phosphate로 인을 회수하였다. 먼저 SSA를 14% H_2SO_4 와 고액비 2로 10분간 반응시켜 산 용출을 진행하였다. 이후 0.45 μm 필터를 이용하여 고액 분리

하였다. 이때 분리된 액상은 상업용 양이온 교환 수지인 Dowex M4195, Amberlite IRC74, Lewatit TP207을 이용하여 중금속을 제거하였다. 추가적으로 Na_2S 용액을 이용하여 sulfide 침전을 유도해 남아있는 중금속을 제거하였다. 산 용출액에서 중금속을 제거한 후에는 20% CaO 용액을 첨가하여 Ca-P의 침전을 유도하였다. 반응을 마친 슬러리는 고액분리를 통해 고형물을 회수하였다. 또한 회수된 고형물을 이용하여 실제 식물 생장을 확인하는 실험을 진행하였다. 실험은 상업용으로 판매되는 비료와 SSA로부터 생성된 고형물을 이용하여 콜라비, 근대, 옥수수를 6주 동안 재배하여 무게를 측정해 성장 정도를 확인하였다. 실험 결과 먼저 산 용출로 인해 대상 액은 pH 2 이하로 존재하기 때문에 Amberlite IRC74, Lewatit TP207 두 수지는 흡착능이 감소하였으나 Dowex M4195 수지의 경우 여전히 높은 흡착능을 유지하였다. 그러나 Dowex M4195 수지의 경우 재사용을 위해 값이 저렴한 H_2SO_4 가 아닌 2 M NH_4OH 를 이용해야 하기 때문에 비용 증가의 문제를 가져올 수 있을 것으로 보인다. 본 연구에서는 중금속 제거 방법으로 양이온 교환 수지의 사용과 더불어 Na_2S 용액을 이용한 sulfide 침전도 같이 진행하였다. Sulfide 침전의 진행 결과 양이온 교환 수지를 이용한 중금속 제거 방법에 비해 pH에 덜 의존적인 것을 확인하였다. 그러나 산 용출액 L당 2.5 g의 Na_2S 가 지속적으로 사용되므로 약품비 역시 지속적으로 발생할 것으로 보인다. 산 용출액에서 중금속을 제거한 후 CaO 용액을 첨가해 Ca-P 형태로 인을 침전시켰다. 실험결과 최적 투입비는 산 용출액 1 L당 60 g의 CaO를 첨가하는 것으로 나타났다. 이때 발생한 슬러리를 고액 분리하여 얻은 고형물은 27.8%의 P_2O_5 함량을 갖는 것으로 나타났다. 본 연구에서 이때 생성된 고형물과 상업용 비료를 이용하여 식물 성장 실험 결과 SSA를 통해 회수된 인 비료는 상업용 비료와 견주어도 우수한 식물 성장 능력을 갖고 있는 것으로 확인되었다.

2.2.4.2 HCl을 이용한 인의 용출

대부분의 연구에서 SSA를 용출하기 위해 값이 저렴하고 구하기 쉬운 H_2SO_4 를 주로 이용했다. 그러나 Petzet et al. (2012)은 SSA 용출에 H_2SO_4 를 이용할 경우 소각재에 존재하는 Ca^{2+} 와 H_2SO_4 의 SO_4^{2-} 가 반응하여 석고(CaSO_4)가 침전될 수 있고 이는 여러 가지 순


Table 1. Various wet chemical phosphorus recovery methods from sewage sludge ash.

	Leaching solution	Reference	Scale	Processes	Obtained product
Wet chemical method	NaOH	Sewerage Technology Development Project Committee (2007)	Lab	SSA leaching with KOH and precipitation with lime milk.	Ca-P K_3PO_4
	H ₂ SO ₄	Takahashi et al. (2001)	Lab	SSA leaching with H ₂ SO ₄ (pH 2) and neutralization with NaHCO ₃ until pH 4.	Al-P
		Schaum et al. (2007)	Lab	SSA leaching with H ₂ SO ₄ (pH 1.5) and neutralization with NaOH until pH 3.5.	Al-P
		Franz (2008)	Lab	SSA leaching with 14% H ₂ SO ₄ and removed heavy metals using ion exchanger resin and sulfide precipitation. And precipitation with CaO.	Ca-P
		Donatello et al. (2010)	Pilot	SSA leaching with H ₂ SO ₄ and the supernatant was passed through an ion exchange resin to remove metal ions.	H ₃ PO ₄
	HCl	Dittrich et al. (2009)	Pilot	SSA leaching with 8% HCl and Liquid-liquid extraction was performed to remove heavy metals. And precipitation with CaO.	Ca-P
		Petzet et al. (2012)	Lab	SSA leaching with 1 N HCl and residues dissolved in 1 N NaOH. Afterwards CaCl ₂ added to supernatant and Ca-P precipitated.	Ca-P
		Lim et al. (2017)	Lab	SSA leaching with 1 N HCl during pH control (~pH 4) and residues dissolved in 1 N NaOH. Afterwards CaCl ₂ added to supernatant and Ca-P precipitated.	Ca-P
	H ₃ PO ₄	Gorzada et al. (2012)	Micro-technical	SSA leaching with H ₃ PO ₄ and precipitation with CaO.	Ca-P

차적인 인 회수 공정에서 문제점으로 발생할 수 있음을 주장했다. 이러한 이유로 H₂SO₄이 아닌 다른 산을 이용한 인 회수 공정이 연구되었으며 Petzet et al. (2012)과 Dittrich et al. (2009), Lim et al. (2017)과 Lee and Kim (2017)은 H₂SO₄이 아닌 HCl을 이용하여 SSA 용출을 진행하였다.

먼저 Petzet et al. (2012)의 SESAL-PHOS(sequential elution of sewage sludge ash for aluminum and phosphorus recovery)는 SSA를 1 N의 HCl을 이용해 고액비10으로 용출한다. 이때 pH는 3정도로 유지되며 소각재 내의 Ca-P는 액상으로 용해되고 이와 동시에 Al-P의 침전이 일어난다. 이 혼합액을 원심분리를 통해 고액 분리한 후 0.45 μ m 필터로 여과를 진행하였다. 이 과정에서 일부 중금속과 대부분의 Ca가 액상으로 분리되었다. 다음으로 산 용출 후 남은 고형물을 1 N NaOH와 혼합하여 pH를 13으로 유지하면 전 단계에서 대부분

Al-P 형태로 존재하던 인은 알칼리 조건에서 용해도가 급격히 증가하게 되고 다시 액상으로 용출이 일어난다. 이와 동시에 산 용출 단계에서 미처 제거되지 못한 중금속은 수산화물 형태로 침전이 일어나게 된다. 이때의 혼합액을 산 용출 단계와 같은 방법으로 고액 분리를 위해 원심분리 한 후 0.45 μ m 필터로 여과한다. 마지막으로 이때 생성된 액상에 CaCl₂를 첨가하여 Ca-P(hydroxyapatite) 형태로 침전을 유도하였다. 이 혼합액의 분리를 통해 얻어낸 고형물은 인 자원으로 회수하였고 액상은 Al이 풍부한 침전제로 재사용 가능하다.

Dittrich et al. (2009) 역시 HCl을 이용한 SSA로부터의 인 회수 공정을 개발하였는데 이는 SSA를 8%의 HCl과 혼합하여 산 용출을 진행했다. 이때 인을 포함한 중금속 및 양이온 금속들이 동시에 용출되며 이를 고액 분리하여 액상만 따로 회수하였다. 이 액상을 용

매 추출을 통해 용해된 중금속 및 양이온 금속을 제거했다. 용매 추출 시약으로는 alamine 336과 tri-butyl-phosphate (TBP)가 이용되었다. 용매 추출 진행 후 평균적인 중금속 제거율이 95%, Fe 제거율이 99% 이상으로 나타났다. 중금속과 양이온 금속들을 제거한 액상은 석회를 투입하여 Ca-P 형태로 인의 침전을 유도하였다. 최종적으로 불순물인 중금속을 제거하면서 SSA의 인 약 80%를 회수할 수 있었다.

Lim et al. (2017)은 앞선 두 연구와 비슷하게 1 N HCl을 이용하여 SSA 내 인을 액상으로 용출하였다. 그런데 이때 앞선 두 연구와의 차이점은 산 용출 진행 중 pH 조절을 도입하였다는 것이다. 이때 pH 조절은 5 N NaOH를 이용하여 pH를 4까지 점진적으로 증가시켜 진행하였다. 이때 최초 HCl에 의해 하수 슬러지 내의 인과 함께 칼슘, 알루미늄, 철 등의 양이온 금속들이 동시에 용출되었다. 이후 pH를 점차 증가시켜 4에 도달하였을 때에는 액상의 인과 알루미늄은 용해도가 낮아져 다시 고형물 형태로 전환되었다. 이와 동시에 칼슘은 여전히 높은 용해도를 갖고 있어 액상으로 선택적으로 제거됨을 확인할 수 있었다. 결과적으로 산 용출 단계 종료 시점에서는 전체 인 가운데 95.9%가 다시 고형물로 전환되었고 전체 칼슘 중 81%가 액상에 용해된 상태로 남아있어 칼슘의 선택적 제거를 이룰 수 있었다. 이때 생성된 잔류 고형물은 건조 후에 1 N NaOH와의 반응을 통해 다시 인의 용출을 진행하였다. 이때의 혼합액을 고액분리하여 액상에 CaCl_2 를 첨가함으로써 인을 최종적으로 Ca-P(hydroxyapatite) 형태로 회수하였다. Lee and Kim (2017)은 SSA에서 인의 용출과정에서 인과 금속의 화학결합을 화학분석과 spectroscopy를 이용하여 밝혀내었다.

3. 인 회수 기술의 경제성, 환경친화성 및 발전방향

인광석 자원이 없는 국가는 전적으로 수입에 의존하기 때문에 비료나 인광석 시장의 급격한 가격 변동에 예민할 수 밖에 없으며 이러한 문제는 인의 안정적 공급을 위한 과학기술적 노력뿐만 아니라 정치적으로도 민감한 사안이 된다. 따라서 이러한 해외 수입 의존성을 줄이고 가격 불안정성을 극복하기 위해 폐수나 폐기물, 또는 폐자원으로부터 인을 회수하기 위

한 노력이 세계적으로 시도되고 있으며 대부분 하수, 하수 슬러지, SSA를 대상으로 하고 있다.

하수처리 계통에서, 특히 SSA에서, 인 회수 기술의 타당성 내지는 경제성 분석은 하수처리장에서의 인 제거 시스템에 따라 크게 달라진다. 하수의 성상과 더불어 인을 생물학적 또는 화학적 제거 방법, 화학적 제거 방법의 경우 인 제거에 이용되는 양이온 금속의 종류, 슬러지의 농축 및 혐기소화 여부, 슬러지의 전처리 여부나 그 방법, 슬러지를 소각하는 경우 단독 소각(mono-incineration)인지 다른 폐기물과의 공동 소각(co-incineration)인지에 따라, 하수나 슬러지에 포함된 오염물질의, 특히 중금속, 종류와 함량, 그리고 회수하고자 하는 인 화합물의 종류에 따라 최적의 인 회수 기술이나 비용은 크게 달라진다 (Ciéslik and Konieczka, 2017; Egle et al., 2015; Egle et al., 2016; Hukari et al., 2016; Melia et al., 2017). 따라서 일반적으로 특정 인 회수 기술이 가장 우수하다거나 경제성에서 뛰어나다고 주장하기에는 무리가 있다. 이러한 복잡한 특성에도 불구하고 Egle et al. (2016)은 인 회수 기술의 비교 평가를 통한 경제성 분석을 위하여 인구 10만명 규모의 하수처리장을 대상으로 하는 모듈 비교 시스템을 이용하여 19가지 인 회수 기술을 분석하였다. 이때 고려되는 인자들은 물질흐름 분석을 통한 인 회수 잠재성 및 오염물질 제거, 회수된 인 화합물의 특성, 비용(고정비, 운전비, 매출액) 분석, 자료의 불확실도, 기술 완성도, 경제성 분석 단위 등이었다. 이상적인 인 회수 기술은 인 회수율이 높고 중금속 등의 오염물질 제거율이 높으며 회수된 인 화합물이 환경위해성이 낮고 비료 효과가 크고 경제적 효율이 높은 것이다. 그러나 분석 결과 상충되는 위 조건을 모두 충족시키는 기술을 찾기는 어려웠다. 경제적으로 뛰어난 것은 혐기소화액에서 인을 회수하는 것인데 인 회수율이 유입 인 부하의 25% 이하로 낮은 문제가 있다. 반면에 SSA는 유입 인 부하의 70-90%의 인 회수율을 얻는 반면에 중금속 제거를 위한 추가 비용이 든다는 문제가 있었다. 그러나 점차 그 비용이 낮아지고 있으며 전체 비용에 비해 크지 않은 부분이라 앞으로 발전 가능성이 크다고 주장하였다 (Egle et al., 2016).

인 회수 공정에 있어서 경제성 못지 않게 중요한 것이 환경친화성이다. 습식화학적 방법은 산이나 염기가 다량으로 필요하므로 사후 이의 회수나 처리가 필수적이다. 또한 SSA에서 제거된 중금속과 더불어 인이 용출되고 남은 잔류 고형물의 처리도 환경적으로 중요한 문제가



된다. Egle et al. (2016)과 Mayer et al. (2016)이 여러 가지 인 회수 공정의 경제성에 대해 언급하였지만 환경성 측면에서 언급한 논문은 아직 없다. 이러한 측면에서 SSA에서 인 회수에 관한 기존의 공정과 새로이 개발되는 공정에 대해 환경성 측면의 검토가 필요하다.

향후 SSA에서의 인 회수기술의 발전방향은 인 회수율을 높이거나 제품의 인 함량을 높이는 외에도 전체 공정의 경제성과 친환경성을 제고하는 것이 중요하다. 회수된 제품의 인 함량을 높이는 것과 더불어 중금속 함량을 낮추어 비료 기준을 충족해야 하므로 SSA에서 중금속 용출을 최소로 하거나 용출된 중금속을 충분히 제거할 수 있는 기술이 필요하다. 또한 회수된 인의 생물이용성이 높도록 Ca나 Mg를 이용하는 인 침전·회수기술이 효과적이다. 결론적으로 인 회수 공정의 경제성과 친환경성 제고를 위해서는 산이나 염기 사용량을 최소한으로 하면서 중금속이 효과적으로 배제된 생물이용성이 높은 형태로 인을 회수하는 기술을 개발하는 것이 필요할 것이다.

4. 결 론

SSA는 인을 회수하기에 적합한 재활용 물질이며 습식 화학적 방법으로 인을 회수하기 위한 연구가 세계적으로 관심을 끌고 있다. 그러나 SSA의 인 용출 과정에서 중금속이 같이 유출되는 문제가 있다. 따라서 SSA를 산 또는 염기로 용출시켜 용해된 인을 중금속을 제거하면서 선택적으로 회수하는 방법이 필요하게 되었다. SSA에 Ca이 분포할 경우 HCl을 이용한 gypsum 생성을 억제하면서 중금속을 제거하는 순차적인 회수 공정이 개발되었다. 그러나 여전히 소각재 성상에 따라 인 회수를 위한 최적 공정과 그 조건은 달라질 수 있다. SSA의 인 회수 과정에서의 인의 화학적 변환 과정에 대해 보다 정확한 기작의 이해와 인의 최적 용출 및 회수 조건에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 향후 상업적 적용을 위해서는 인 회수율 제고와 함께 약품 투입비 대비 인 회수 경제성을 제고하는 방안이 마련되어야 할 것이다.

사 사

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국

연구재단의 기초연구사업(No. 2015R1D1A1A01060589)과 환경부 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성 사업의 지원을 받아 수행되었습니다(YL-WE-17-001).

References

- Ali, T.U., Kim, D.J. (2016). Phosphorus extraction and sludge dissolution by acid and alkali treatments of polyaluminum chloride (PAC) treated wastewater sludge, *Bioresour. Technol.*, 217, 233-238.
- Biswas, B.K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K. and Kawakita, H. (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel, *J. Environ. Sci.*, 21, 1753-1760.
- Blöcher, C., Niewersch, C. and Melin, T. (2012). Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration, *Water Res.*, 46, 2009-2019.
- Blume, H.P., Brümmer, G.W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Knabner, I.K., Kretzschmar, R., Stahr, K. and Wilke, B.M. (2016). *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*, Springer.
- Cięslik, B., Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods, *J. Clean. Prod.* 142, 1728-1740.
- Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W. and Oldham, W.K. (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal, *Water Res.*, 20, 1511-1521.
- Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D. and Marquet, C.C. (2011). The future distribution and production of global phosphate rock reserve, *Resour. Consev. Recy.*, 57, 78-86.
- Cordell, D., Drangert, J.O. and White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Glob. Environ. Change*, 19, 292-305.
- Dittrich, C., Rath, W., Montag, D. and Pinnekamp, J. (2009). Phosphorus recovery from sewage sludge ash by a wet-chemical process, In: *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, IWA Publishing, London, England.
- Donatello, S., Tong, D. and Cheeseman, C.R. (2010). Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA), *Waste Manage.*, 30, 1634-1642.
- Driver, J., Lijmbach, D. and Steen, I. (1999). Why recover

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

- phosphorus for recycling, and how?, *Environ. Technol.*, 20, 651-662.
- Dunnivant, F.M., Anders, E. (2006). *A basic introduction to pollutant fate and transport: an integrated approach with chemistry, modeling, risk assessment, and environmental legislation*, John Wiley & Sons Inc.
- Egle, L., Rechberger, H. and Zessner, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater, *Resour. Cons. Recy.* 105, 325-346.
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J. and Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Sci. Tot. Environ.* 571, 522-542.
- Elzinga, E.J. and Sparks, D.L. (2007). Phosphate adsorption on to hematite: an in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 308, 53-70.
- European Commission. (2014). *Report on critical raw materials for the EU*, Raw Materials Supply Group, 1-41.
- Franz, M. (2008). Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA), *Waste Manage.*, 28, 1809-1818.
- Gorazda, K., Kowalski, Z. and Wzorek, Z. (2012). From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers, *Pol. J. Chem. Technol.*, 14, 54-58.
- Güney, K., Weideler, A. and Krampe, J. (2008). Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by help of metal ion separation, *Water Res.*, 42, 4692-4698.
- Gustafsson, J.P. (2012). *Visual MINTEQ*. Ver. 3.0. (<http://vminteq.lwr.kth.se/>).
- Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L. and Adam, C. (2016). Sewage sludge ash - a promising secondary phosphorus source for fertilizer production, *Sci. Total. Environ.*, 542, 1136-1143.
- Hukari, S., Hermann, L. and Nättorp, A. (2016). From wastewater to fertilisers - Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling, *Sci. Tot. Environ.* 542, 1127-1135.
- Jeon, S., Kim, D.J. (2018). Enhanced phosphorus bioavailability and heavy metal removal from sewage sludge ash through thermochemical treatment with chlorine donors, *J. Ind. Eng. Chem.* 58, 216-221.
- Jewell, S., Kimball, S.M., (2016). *Mineral commodity summaries 2016*, U.S. Department of the interior, U.S. Geological survey, 124-125.
- Kim, M.W., Han, D.W. and Kim, D.J. (2015). Selective release of phosphorus and nitrogen from waste activated sludge with combined thermal and alkali treatment, *Bioresour. Technol.*, 190, 522-528.
- Krüger, O., Adam, C. (2015). Recovery potential of German sewage sludge ash, *Waste Manage.*, 45, 400-406.
- Lee, D.M., Song, Y.H., Baek, K.M. and Jeong, Y.K. (2014). Precipitation and separation properties of the phosphorus extracted from incinerated sewage sludge ash by sulfuric acid, *J. Korean. Soc. Waste Manage.*, 31, 211-217.
- Lee, M., Kim, D.J. (2017). Identification of phosphorus forms in sewage sludge ash during acid pre-treatment for phosphorus recovery by chemical fractionation and spectroscopy, *J. Ind. Eng. Chem.*, 51, 64-70.
- Levlin, E., Hultman, B. (2004). *Phosphorus recovery from sewage sludge - ideas for further studies to improve leaching*, Department of Land and Water Resources Engineering Report no. 12, 61-70.
- Levlin, E., Lowen, M., Stark, K. and Hultman, B. (2002). Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management, *Water Sci. Technol.*, 46 (4 - 5), 435 - 440.
- Lim, B.H., Kim, D.J. (2017). Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control, *J. Ind. Eng. Chem.*, 46, 62-67.
- Mayer, B.K., Baker, L.A., Boyer, T.H., Drechsel, P., Gifford, M., Hanjra, M.A., Parameswaran, P., Stoltzfus, J., Westerhoff, P. and Rittmann, B.E. (2016). Total value of phosphorus recovery, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 6606-6620.
- Melia, P.M., Cundy, A.B., Sohi, S.P., Hooda, P.S. and Busquets, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, *Chemosphere*, 186, 381-395.
- Mew, M.C. (2016). Phosphate rock costs, prices and resources interaction, *Sci. Total. Environ.*, 542, 1008-1012.
- National sewer information system. (2014). <https://www.hasudoinfo.or.kr/stat/statView.do> (January 2017)
- Niewersch, C., Koh, C.N., Wintgens, T., Melin, T., Schaum, C. and Cornel, P. (2008). Potentials of using nanofiltration to recover phosphorus from sewage sludge, *Water Sci. Technol.*, 57(5), 707-714.
- Oliver, B.G., Carey, J.H. (1976). Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, *Water Res.*, 10, 1077-1081.
- Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A. and Seco, A. (2008). Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants, *Bioresour. Technol.*, 99, 4817-4824.



- Petzet, S., Peplinski, B. and Cornel, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Res.*, 46, 3769-3780.
- Ryther, J.H., Dunstan, W.M. (1971). Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment, *Science*, 171, 1008-1013.
- Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N., (2007). Phosphorus recovery from sewage sludge ash - a wet chemical approach. In: *Proceeding of the IWA Conference on Biosolids, Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy*, 24-27.
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G. and Lijmbach, A.C.M. (2001). Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environ. Technol.*, 22, 1337-1345.
- Sewerage Technology Development Project (SPIRIT21) Committee (2007). *Zero sludge discharge technology, technology evaluation concerning phosphorus recovery from sewage sludge incinerator ash* (from: <http://nett21.gec.jp/rerss/reports/rp02.pdf>).
- Stark, K., Plaza, E. and Hultman, B. (2006). Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base, *Chemosphere*, 62, 827-832.
- Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S. and Miyajiri, H. (2001). Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, 44, 23-29.
- Tan, Z., Lagerkvist, A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15, 3588-3602.
- Torres, L.M., Gil, A.F., Galicia, L. and Gonzalez, I. (1996). Understanding the difference between inner- and outer-sphere mechanisms, *J. Chem. Educ.*, 73, 808-810.
- Vuuren, D.P., Bouwman, A.F. and Beusen, A.H.W. (2010). Phosphorus demand for the 1970 - 2100 period: A scenario analysis of resource depletion, *Global. Environ. Change*, 20, 428-439.

pp. 077-087

pp. 089-096

pp. 097-106

pp. 107-113

pp. 115-122

pp. 123-130

pp. 131-143

pp. 145-152

pp. 153-158

pp. 159-168

pp. 169-181

pp. 183-192

pp. 193-200