

하수슬러지 소각재 중의 인 회수방법의 사례 연구

윤석표^{a†}

Reviews on the Phosphorus Recovery from Incinerated Sewage Sludge Ash

Seok-Pyo Yoon^{a†}

(Received: Jan. 6, 2021 / Revised: Feb. 19, 2021 / Accepted: Feb. 21, 2021)

ABSTRACT: This study is a literature review on the recovering phosphorus from Incinerated Sewage Sludge Ash(ISSA), which has relatively high content of phosphorus. Experimental conditions and influencing factors related to the recovery of P and removal of heavy metals by wet and thermochemical methods were discussed. For the practical application of the recovery of P from ISSA, an integrated process linked to incineration facilities is required in terms of economy from the perspective of the entire system including disposal of wastewater and residues generated during the recovery process, and minimizing added chemicals and energy consumption.

Keywords: Incinerated Sewage Sludge Ash, Phosphorus recovery, Wet method, Thermochemical method, Heavy metal, Residue

초 록: 본 연구는 하수슬러지 소각재에 비교적 높은 함량으로 존재하는 인을 회수하기 위한 국내의 사례를 조사한 문헌연구로서 습식방법 및 열화학적 방법에 의한 인의 회수 및 중금속 제거와 관련한 실험조건과 영향인자 등을 논의하였다. 하수슬러지 소각재의 인 회수 기술 상용화를 위해서는 인 회수과정에서 발생하는 폐수, 잔재물의 처분, 첨가 약품과 에너지 소모의 최소화 등 전체 시스템의 경제성 측면에서 소각시설과 연계한 집적처리공정이 바람직할 것으로 판단된다.

주제어: 하수슬러지 소각재, 인 회수, 습식방법, 열화학적 방법, 중금속, 잔재물

^a 세명대학교 바이오환경공학과 정교수(Professor, Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University)

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

1. 서론

도시의 인구집중과 소득수준의 발달에 따라 우리나라의 하수보급률은 2018년 말 현재 공공하수처리구역 인구보급률 기준으로 93.9 %로 보고되고 있으며, 이에 따른 하수슬러지 발생량은 11,219톤/일이다¹⁾. 하수슬러지의 처리는 재활용(연료화, 비료화, 기타), 소각, 건조, 기타 등으로 구분되며, 이중 하수처리장 내에서 자체 소각 처리된 양은 12개 시설에서 1,661톤/일이다¹⁾.

광물자원통계포털⁴⁾에 의하면 2019년에 우리나라에 수입된 인광석의 양은 577,299톤이었으며, 중국과 모로코가 주된 수입국이었다. 하수슬러지 소각재(Incinerated Sewage Sludge Ash, ISSA)의 발생률을 20%로 가정하고, ISSA 중의 P 함량을 인광석의 1/2로 가정하는 경우¹⁹⁾ 국내에서 발생하는 ISSA 중의 P는 수입되는 인광석의 P 함량의 11% 수준으로 계산된다.

ISSA는 인의 함량이 높아서 인을 회수하여 비료로 사용하고자 하는 연구가 세계적으로 다수 진행되었다^{8-12,17,30,32)}.

하지만, ISSA 중의 인을 회수하는 과정에서 소각재 내에 존재하는 중금속이 함께 추출되어 비료로 사용하는 경우 비료 규격을 맞추지 못할 가능성이 있으며^{9,17,22,36)}, 따라서 회수된 인에서 중금속 함량을 줄이기 위한 연구가 함께 진행되었다^{9,14,16,37)}.

ISSA에서 인을 회수하는 방법은 산이나 알칼리 용액을 이용한 습식 추출법과²⁻⁵⁾ 900°C 이상의 고온에서 중금속 혹은 인을 휘발시켜 회수하는 열화학적 방법이 있으며^{29,31,34,40)}, 추출된 인의 회수 형태, 중금속 저감 방법 등에 따라서 인 회수 기술의 조합이 다양할 수 있다.

본 연구에서는 그동안 국내외에서 연구된 ISSA의 인 회수 방법과 이와 연계된 중금속 저감 방법을 살펴보고, 이로부터 인 회수 과정에서 발생할 수 있는 이차오염과 자원의 고갈을 최소화하면서 실질적이고 경제적인 인 회수 방법에 대하여 고찰하고자 한다.

2. ISSA의 물리화학적 특성

ISSA는 주로 유동상 소각방식으로 소각되며, 비

산재가 97%를 차지하여 소각재의 대부분을 구성하고 있음을 알 수 있다⁶⁾. 또한 ISSA 중의 인 함량(P₂O₅ 기준)은 비산재가 13.65%, 바닥재가 10.23%로 비산재의 P 함량이 바닥재 보다 다소 높은 값을 보였다. Pettersson et al.⁷⁾도 비산재에 75-98%의 인이 분포하고 있고, 따라서 ISSA의 인 회수는 비산재를 대상으로 하여야 한다고 밝혔다.

독일의 ISSA를 모로코산 인광석과 비교하였을 때 중금속 함량은 Cd, Cr, Hg, V, U는 ISSA가 낮았으며, Cu, Ni, Pb, Zn은 ISSA가 인광석에 비하여 높은 값을 보였다. 특히 Cu가 64배, Pb가 10.5배, Zn이 8.41배 높은 수준이었다³³⁾. 하지만, Cu와 Zn은 미량 영양소여서 이들의 비료 기준치는 다른 중금속에 비하여 높은 편이다³³⁾.

ISSA의 pH는 문헌에 따라 상이하나 8.02~12.44(중간값 9.1, n=9)의 범위였다^{3,11,14,26,35,37,38)}. 소각공정에서 발생한 즉시 채취한 소각재의 경우 pH가 12.44로 높았던 반면, 소각재 보관장에서 일정 시간이 경과한 경우 pH가 8.85로 낮아져서 소각재의 보관기간에 따라 pH가 저하되는 것을 알 수 있다¹⁴⁾.

ISSA 내의 인 함량은 50~130 g/kg으로 보고되고 있으며, 북미와 아시아 지역의 인광석 내 인 함량 130 ± 40 g/kg의 약 1/2 수준임을 알 수 있다¹⁹⁾.

ISSA 평균 입자 크기는 연구자에 따라 다양한데, Donatello et al.²⁰⁾은 8-263 μm로 제시하였으며, 본 연구에서 조사한 평균 입자크기도 이와 유사하였다(Table 1).

ISSA의 주요 구성성분은 SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ 등이며, 이중 Al과 Fe의 함량은 하수처리 공정에서 P의 화학적 처리시 사용하는 응집제 종류에 따라 영향을 받는다^{24,26,29)}. Ottosen et al.³⁵⁾에 의하면 하수처리시 인의 응집제로 Al을 사용한 ISSA의 Al과 Fe 함량은 각각 6.70%, 1.57%였으며, Fe를 사용한 ISSA의 Al과 Fe 함량은 각각 1.97%, 5.81%로 조사되었다.

ISSA 내에는 중금속이 포함되어 있는데, Adam et al.²⁹⁾에 의하면 아연(1540-2181 mg/kg), 구리(470-1267 mg/kg)의 함량이 가장 높으며, 이는 다른 연구자의 결과에서도 유사한 경향을 보이고 있다^{9,14,26)}.

Table 2에서는 본 연구에서 조사한 문헌들에서 나타난 ISSA의 주요 구성원소와 중금속 농도, pH를

최대값, 최소값, 중간값 등으로 정리하였다.

추출액은 황산, 염산, 수산화나트륨 등이 주로 이용된다^{2,6,8,9)}.

3. 습식방법에 의한 ISSA로부터의 인 회수

3.1. 산/알칼리를 이용한 P 추출방법

습식방법으로 ISSA로부터 P를 추출하기 위해서는 산성용액이나 알칼리성 용액을 이용하며, 사용된

연구자들에 따라 완전히 일치하는 결과가 나오지는 않으나, 산성용액으로는 황산이 가장 유리한 것으로 판단된다. 문헌에서 정리한 추출액의 농도, 소각재와 추출액의 고액비, 추출시간 등은 Table 1과 같다.

우선 ISSA 내의 인 함량 분석이 필요한데, 논문에 따라 P 혹은 P₂O₅ 기준으로 표기되어 있으므로 이를

Table 1. Conditions of Acid Extraction for P Recovery from ISSA

P content (% as P)	Mean particle size (μm)	Acid conc.	Solid/Liquid	Leaching time	Ref.
9.78	25.8	H ₂ SO ₄ 1N HCl 1N	1:10	5 min	2
10.82		H ₂ SO ₄ 1N	1:10	30 min	4
4.98	115	H ₂ SO ₄ 1N	1:10	30 min	5
5.97	13.06	H ₂ SO ₄ 1N NaOH 1N	1:10	2 hr	6
6.64~11.97		HCl 0.2 M	1:50	2 hr	9
6.64		H ₂ SO ₄ 2N	1:100	2 hr	10
12.9~13.4		H ₂ SO ₄ 0.08 M	1:10	3,7,14 day	14
7.91		H ₂ SO ₄ 0.2 M	1:20	2 hr	15
9.19		HCl 0.8M	1:20	4 day	16
3.93~9.18	150-510	H ₂ SO ₄ 14%	1:2	10 min	22
7.6	108.8	H ₂ SO ₄ 0.38N	1:20	2 hr	24
4.05	30.0	H ₂ SO ₄ 1N	1:10	2 hr	26
4.07	56				38

Table 2. Concentration of Major Elements and Heavy Metals in ISSA

	Max	Min	Median	Ref.
P (%)	13.4	3.89	8.81	2, 4, 5, 9, 10, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 30, 32, 35, 37, 40
Fe (%)	16.7	1.57	6.9	2, 4, 5, 10, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 30, 32, 35, 37, 40
Al (%)	10.5	1.97	6.29	2, 4, 10, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 30, 32, 35, 37, 40
Ca (%)	16.3	1.52	8.5	2, 4, 5, 10, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 30, 32, 35, 40
Si (%)	20	2.5	13.7	2, 4, 5, 10, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 30, 32, 35
Mg (%)	8.36	0.62	1.52	2, 4, 10, 16, 18, 22, 24, 30, 32, 35, 40
Zn (mg/kg)	5741	430	2330	9, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 26, 32, 35, 37, 40
Cu (mg/kg)	1113	86.8	712	9, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 32, 35, 37, 40
Pb (mg/kg)	824	50	140	9, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 32, 35, 37, 40
Ni (mg/kg)	524	23.6	59.7	9, 14, 15, 16, 18, 22, 24, 32, 35, 37, 40
pH	12.4	8.0	9.1	3, 11, 14, 26, 35, 37, 38

같은 형식으로 환산할 필요가 있다. 문헌에서 P_2O_5 기준으로 된 것은 0.437을 곱해주어서 P 기준으로 환산하여 정리하였다.

하수처리장에서 화학적 인 처리시 사용하는 응집제의 종류에 따라 ISSA 내의 Al과 Fe의 함량이 달라지게 되므로^{20,35)}, ISSA의 재활용을 감안할 경우 필요시에는 수처리 과정의 투입 약품의 변경도 고려할 수 있을 것이다.

ISSA 내의 인은 calcium phosphates (Ca-P), aluminum phosphates (Al-P), iron phosphates (Fe-P) 등으로 존재하며, 이들을 산으로 용해시키기 위해서는 이론상으로는 P 1몰당 3몰의 H^+ 가 필요하나²⁴⁾, 실제로는 MgO , K_2O , CaO , $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ 와 같이 산에 녹는 성분들이 존재하므로 보다 많은 산이 소요된다¹²⁾.

ISSA 내의 산화물의 조성을 알면 요구되는 황산의 양은 화학양론식에 근거하여 다음 식으로 계산할 수 있다²²⁾.

$$\frac{kg \text{ 황산}}{100kg \text{ 소각재}} = 1.749(\%CaO) + 0.962(\%Al_2O_3) + 0.614(\%Fe_2O_3) \\ + 2.433(\%MgO) + 1.582(\%Na_2O) + 1.041(\%K_2O) \\ - 0.691(\%P_2O_5) - 1.225(\%SO_3)$$

추출액의 농도는 1N이 가장 많음을 볼 수 있다. 이는 농도를 더 높여도 회수되는 P 함량이 더 이상 급격히 증가하지 않으며, 따라서 경제성 측면에서 1N이 최적임을 의미한다. 농도를 M로 표시하는 경우도 있는데, 황산 용액을 사용하는 경우 0.5 M이 1N이 됨을 주의할 필요가 있다. 소각재의 종류에 따라 다르지만, 대체로 소각재는 그 특성이 약알칼리를 띠는 경우가 많으므로 ISSA에 황산 용액을 넣고, 일정 시간 추출하면 산 추출액 최초 pH보다는 다소 높아진 1.1~1.7 내외의 값을 가지며^{3,4,26)}, ISSA로부터 추출된 각종 이온 물질들은 pH에 따라 용해 혹은 침전 특성이 달라지므로 추출액의 농도와 소각재/추출액의 고액비를 함께 고려하여야 한다. 하지만, 고액비보다는 추출액의 농도가 더 중요하였다²⁾.

인의 회수 측면에서는 알칼리 용액보다는 산성용액이 효과적이었으며, 황산이 가장 효과적이거나 hydroxyapatite 형태로 P를 회수하는 경우 황산 용액 중의 황산염 이온과 Ca 성분의 결합으로 낮은 pH에서도 석고에 의한 침전물 형성이 많은 단점이 발생한

다³⁵⁾. 따라서 생성되는 석고의 재활용 혹은 처분을 고려하여야 한다.

Battsooj et al.²⁾에 의하면 1N 농도, 고액비 1:10에서 염산(99%)이 황산(93%)보다 인 추출 효과가 높다고 보고하였다.

Hu et al.⁹⁾은 0.2 M의 HCl로 L/S비 50일 때가 경제성을 고려했을 때 인 추출에서 최적이라고 하였다. 산의 농도가 낮은 반면, L/S비가 높으므로 실제적으로는 위의 다른 연구와 유사한 추출액 사용으로 판단되나, 실제 현장 적용시에는 추출 후 폐액 처리를 고려했을 때 L/S비는 낮은 것이 유리할 것으로 판단된다.

Choi et al.⁶⁾에 의하면 1N 황산으로 ISSA를 추출하는 것이 1N NaOH를 추출액으로 사용할 때 비하여 인의 추출농도는 높으나, 중금속 용출농도도 함께 높으므로, 추출액을 NaOH로 하되, 500 W의 초음파로 30분간 조사하였을 때 0.044 g P/g ash의 인 추출이 가능하였다. 이때 추출액 중의 중금속 농도는 검출되지 않거나 1 mg/L 미만의 낮은 농도로 검출되었다.

추출시간을 2시간과 1주일로 달리하였을 때 추출시간이 길어지면 추출액 중의 중금속 농도는 증가하는 반면, P 농도는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 용해된 P가 산화철에 흡착되어서 감소되는 것으로 추측하였다³⁵⁾. 따라서 지나치게 긴 추출시간은 P의 회수 측면에서는 바람직 하지 않다.

3.2. 생물학적 방법에 의한 ISSA로부터의 인 추출

Semerci et al.¹¹⁾은 ISSA를 생물학적 추출방법을 이용하여 인을 회수하는 방법을 연구하였으며, 이를 위해 Sulfur oxidizing bacteria (SOB)를 이용하였다. 최적의 생물학적 P 회수는 2 g 소각재, 40% 배양액, 10 g/L 원소 황 조건이었다. 산 생성 미생물의 에너지원은 원소 황이며, 이는 외부에서 주입해야 한다. 생물학적 P 추출의 효율은 황산 생성에 의존하며, 이는 원소 황의 산화에 의해 생성된다. ISSA 내의 Fe나 Al의 농도는 P 제거 방법에 따라 상이한데, 생물학적으로 P를 제거하는 경우보다 화학적으로 P를 제거하는 경우에 ISSA 내의 Fe나 Al의 농도가 높아

진다. 소각재의 함량이 높은 경우 초기 pH가 8이상으로 높아져서 황 산화 미생물의 성장을 억제하게 된다. 5일째 68.6 %의 P가 추출되었으며 (2g 소각재, L/S=100, 30°C, 180 rpm), 따라서 생물학적 방법에 의한 P 추출을 위한 최소 접촉시간은 5일이 소요된다.

3.3. 추출액으로부터 P 분리 방법

P 회수는 $Mg+NH_4^+P$ 형태로 결합하여 침전물을 형성하는 Struvite나 Ca-P 형태의 Hydroxyapatite로 침전물을 형성시켜 회수하거나 직접 인산 형태로 회수할 수 있다.

3.3.1. Struvite 생성

Choi et al.⁶⁾은 P 추출액에 NH_4^+ 가 포함된 침출수를 질소원으로 하고, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 투입하여 P:N:Mg = 1:1.3:1.3으로 하여 Struvite 형태로 P를 회수하였다.

Xu et al.⁹⁾은 Struvite 침전 형성을 위해 magnesium chloride($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)와 ammonium chloride (NH_4Cl)를 첨가하여 실험한 결과 pH 10에서 Mg:N:P의 비가 1.05:0.98:1일 때 최대의 P 회수가 이루어졌다. 또한 Struvite 형성에서 각 인자들 간의 중요도는 $pH > N:P > Mg:P$ 의 순서임을 보여주었다. Struvite 내 중금속 함량은 Zn이 150-800 mg/kg, Cu가 260-350 mg/kg으로 기준치 이내의 값을 보였고, Struvite의 bioavailability는 94%였다.

Shiba and Ntuli¹⁰⁾은 하수슬러지를 건조하여 Struvite 형태로 P를 회수하는 연구를 수행하였으며, Struvite 형성을 위한 최적의 조합비는 $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+}$ 의 비가 1:3:4일 때였다.

Meng et al.¹⁶⁾은 ISSA 추출액을 CER 칼럼을 통과시켜 중금속을 제거한 후 Struvite 형태로 P를 회수하였는데, 최적 조건은 pH 10에서 N:Mg:P=1.2:1.2:1이었으며, 97.5%의 P가 회수되었다.

Wang et al.³⁸⁾은 0.2N 황산으로 ISSA를 추출한 후, 이를 여과하고, 상등액을 다시 pH 3.0으로 높여서 Al-P와 Fe-P 형태로 침전시켜서 중금속이 최소로 포함되도록 한 후, 2N HCl로 침전물을 다시 녹인 후 양이온교환수지(0.5g/mL)로 Fe와 Al을 제거하고, pH

9.5, 몰비 Mg:P:N = 1:1:1로 하여 Struvite를 회수하였다. pH 3은 용해상태의 중금속 농도는 최소화하면서 P, Al, Fe는 비교적 높게 회수할 수 있는 pH로서 중금속을 분리하기 위해 선택한 pH이다. 산 추출 단계에서 1kg의 ISSA 처리시에 30.9 g P가 추출되었고, 0.392 kg의 황산이 소모되었다. 최종적으로 ISSA 내 P 함량의 79.7%가 Struvite 형태로 회수되었다.

3.3.2. Hydroxyapatite 생성

중금속을 제거한 산 추출액에 20% CaO 농도의 석회수를 주입하여 1200rpm으로 15분간 교반하였다. 이때 pH는 최종적으로 10.5 부근에서 안정화되었다. 최적의 CaO 주입량은 산 추출액 1L 당 60g CaO이었다²²⁾. 하지만, 이 값은 산 추출액의 초기 pH값과 ISSA와 추출액의 고액비 등에 따라 달라질 수 있다.

3.3.3. 인산 형태의 액체로 회수

기존에 인광석에서 인산을 회수하는 방법³⁹⁾을 그대로 적용하여 ISSA에 황산을 넣어 혼합한 후, digestion 하고, 이를 여과해서 액체 상태의 인산을 얻고, 부산물로 석고를 얻을 수 있다. 이때 액체 상태의 인산에 중금속 함량이 높은 경우 양이온 교환수지 등을 이용하여 중금속을 제거할 수 있다.

3.4. 산 추출액에서의 중금속 제거

ISSA에서 P를 회수하는 경우 중금속이 함께 용해되어 나오는 문제가 발생한다. 이를 해결하기 위해서 이온교환, 순차적 침전, 나노여과, 액-액추출 등의 방법들이 적용되어 왔다^{12,13)}. Donatello et al.²⁰⁾은 화학분석과 생태독성평가를 토대로 ISSA 중 가장 관심을 가져야 할 중금속으로 아연을 지목하였다. 실제 아연은 ISSA 내 중금속 중 가장 농도가 높은 중금속이며, 여러 종류의 중금속의 제거특성이 다를 것을 감안할 때, 아연 제거에 우선적인 초점을 맞추는 것도 가능한 대안이 될 수 있다.

3.4.1. pH 조절에 의한 중금속 분리

침전이 일어나는 P와 개별 중금속의 pH가 다르므로 pH를 적절히 조절함으로써 회수되는 P에서 중금

속 함량을 저감시키는 시도를 할 수 있다³⁸⁾.

Fe의 경우 pH 2.3에서 대부분 침전되며, Al은 4.6에서 침전되고, Mn은 6.5에서 대부분 제거되었다. 중금속인 Pb와 Cr은 pH 3.0에서 제거되었고, Cu, Zn, Cd는 pH 6.5에서 대부분 제거되었다⁴⁾.

3.4.2. 양이온 교환수지를 이용한 중금속 제거

양이온 교환수지를 이용하면 양이온인 중금속이 제거되고, 음이온인 PO_4^{3-} 의 순도가 높아지게 된다. 그러나, 추출액 내의 양이온 중에는 제거하고자 하는 중금속 이외에 이보다 훨씬 높은 농도로 Fe, Al, Ca 등의 성분이 포함되어 있으므로, 양이온 교환수지의 수명이 단축되어 경제성이 낮을 우려가 있다¹¹⁾. 실제로 Jung et al.⁵⁾의 연구에 의하면 추출액과 양이온 교환수지의 비가 10 L/kg일 때 91%의 Cu 제거율을 보였고, L/S비 20 L/kg일 때 아연과 철이 각각 87%, 94%의 제거율을 보여 양이온 교환수지의 요구량이 크고, 양이온 교환수지가 철 등의 제거에도 사용됨을 알 수 있다.

Xu et al.⁹⁾은 양이온 교환수지를 이용하여(200rpm에서 30분간 진탕) 중금속 제거효율을 평가하여 L/S비 25 L/kg를 최적으로 제시하였다.

Shiba et al.¹⁰⁾은 양이온 교환수지를 이용하여 중금속을 제거하였으며(200rpm에서 2시간 진탕) 최적비용을 20 L/kg로 보고하였다. 이때 Mn과 Fe의 제거율은 각각 74%와 82%였다.

Meng et al.¹⁶⁾은 ISSA 추출액을 CER 칼럼에 통과시켜 연속식으로 중금속을 제거하였다. 파과시간은 Fe의 유출농도가 유입농도의 10%에 이르는 시간으로 정의하였다. CER 소요량은 <0.017 kg/L이었다.

Donatello et al.²⁴⁾에 의하면 양이온 교환수지로 중금속을 제거할 때 6% 정도의 P가 수지 표면에 부착된 양이온과 강하게 결합되어 덜 회수되는 결과를 보였다.

3.4.3. EDTA를 이용한 중금속 제거

Fang et al.⁸⁾은 ISSA에서 P 회수시 2단계의 화학적 추출방법을 적용하여, P의 회수율을 높이면서도 함께 침전되는 양이온의 금속물질과 중금속을 사전에 제거하는 방법을 제시하였다. 이들은 1단계로 EDTA

를 이용하여 양이온 물질과 중금속을 추출하고(0.02 M EDTA, 고액비 1:20, 120분간 추출조건), 2단계에서 황산 용액을 이용하였다(0.2 M 황산, 고액비 1:20, 120분간 추출조건). P를 추출하기 위해 알칼리제로 NaOH와 $Ca(OH)_2$ 를 이용하였는데, $Ca(OH)_2$ 는 pH 4에서 최적이었으며, 2단계 추출 방법은 1단계 방법에 비하여 금속(중금속) 성분을 50% 가까이 저감시킬 수 있었다.

3.4.4. 전기투석에 의한 중금속 분리

Semerci et al.¹¹⁾은 ISSA를 생물학적 추출방법을 이용하여 P를 추출한 후, 전기투석 방법을 이용하여 중금속을 제거하였다. 전기투석 실험에서는 금으로 코팅한 구리 전극에서 14일간 진행하였으며 24.6%의 P가 양극으로 이동하였다. 인산염 중의 Acidity constants (pKa)는 H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} 별로 각각 2.12, 7.2, 12이므로 pH 2이하의 낮은 pH에서는 H_3PO_4 로 존재하여 전하를 띄지 않으므로 전기투석방법으로 인이 제거되지 않으며, pH가 높아지면 침전하여 P를 선별적으로 회수할 수 없게 된다. 따라서 90% 이상의 P가 이온 형태로 존재하기 위해서는 pH가 3이 되어야 한다. P는 양극에서 회수하고, 중금속은 음극에서 회수함으로써 원치않는 중금속과 P가 결합된 침전물 생성을 방지하고자 하였다.

Guedes et al.¹⁴⁾은 14일간 전기투석으로 운전한 후 양극 쪽에 분포하는 원소의 조성을 분석한 결과 98%가 P이었다(회수 농도는 79~89 g P/kg). 중금속 제거가 가장 잘된 것은 Cu로 14일 운전 후 약 80%가 제거되었으며, 가장 낮은 제거효율을 보인 것은 Pb와 Fe로 각각 약 4%, 5%만 제거되었다.

Ebbers et al.³⁷⁾은 격벽이 3개인 전기투석장치와 2개인 전기투석장치를 비교하였으며, 증류수와 0.19 M 황산을 추출액으로 사용하여(고액비 1:10, 전류 50 mA) 실험기간(3,7,14일)에 따른 P 회수와 중금속 분리에 대한 평가를 하였다. 격벽이 2개인 경우(즉, 음극, 음이온 교환막만 있고, 양이온 교환막은 없이 교반장치와 양극이 같이 있는 형태) 양극 쪽에서는 전기분해에 의해 발생하는 수소이온이 ISSA의 P와 중금속 용해에 직접 이용되므로 용해되는 속도가 빨라지며, 무기 산을 사용하지 않으면 석고 등의 부

산물 생성도 없는 장점을 가질 수 있다. P는 용액 속에 부유되어 있는 상태로 대부분 존재하므로, 음극에서 중금속을 제거한 후 양극 쪽의 부유물을 분리한 후 여과하고, 이를 증발 혹은 침전 등을 통해서 P를 회수하는 방법을 제안하였다.

3.4.5. Sulfide 침전에 의한 중금속 제거

Sulfide 형태로 중금속을 침전시킨 후 P를 회수할 수 있다. 1 L의 산 추출액 당 2.5 g Na_2S 을 투입하여 흑색의 침전물을 생성시킨 후 여과하면 스위스의 비료기준을 만족시킬 수 있었다²²⁾.

4. 열화학적 방법에 의한 ISSA로부터의 인 회수

4.1. 1000°C 내외에서의 중금속 제거 후 비료 생산방법

2005년~2009년 독일에서는 SUSAN(Sustainable and safe re-use of municipal sewage sludge for nutrient recovery) project라는 이름으로 하수슬러지를 단독으로 소각처리하고, ISSA에 알칼리 물질을 넣고 열적 처리하여 중금속을 휘발시켜 제거하면서, ISSA의 광물학적 특성을 변형시켜 bioavailability를 향상시키는 연구를 수행하였으며³¹⁾, 결과물은 오스트리아의 ASH DEC사가 실증실험을 하였으며, 관련하여 다수의 논문을 발표하였다.

Adam et al.²⁹⁾은 하수슬러지 중의 P 회수를 위해서 2단계 열적처리를 제안하였다. 즉, 하수슬러지를 소각

처리하여 유기물질을 제거하고, 이어서 ISSA에 MgCl_2 나 CaCl_2 와 같은 염소 공여체를 넣고(150g MgCl_2/kg 소각재) 1000°C 내외에서 연소하면(30분) 중금속이 제거되면서(Fig. 1), 처리된 연소물 중 P의 생물이용도가 높아짐을 실험실 실험을 통해서 제시하였다. 이때 염소공여체는 대체로 물에 잘 녹는 성질이 있으므로 ISSA의 수분함량이 30% 정도가 되도록 물을 추가하여 ISSA와 염소공여체가 잘 혼합되도록 하였다. 열적처리를 통해 ISSA 내의 Cd, Pb, Zn, Cu 등은 거의 제거되었으며, ISSA 중의 주요 성분 중에서는 비료성분인 K가 10-15% 휘발되어 손실되었다²⁹⁾.

Vogel et al.⁴⁰⁾은 ISSA에서 P를 회수하기 위해 가스상 HCl을 염소공여체로 이용하여 소각재를 냉각시키지 않고 뜨거운 상태(150 g Cl/kg ISSA, 1000°C, 30분)에서 바로 중금속을 가스상으로 휘발하여 제거하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 중금속 제거에는 효과적이었으나 bioavailability 측면에서 불리하여, 열적처리 전에 ISSA에 MgCO_3 를 혼합하는 것을 제안하였다.

Herzel et al.³⁰⁾은 ISSA에서 중금속을 제거하기 위해 Na_2SO_4 혹은 Na_2CO_3 와 환원물질로 건조시킨 하수슬러지(SS)를 함께 혼합하여(ISSA:SS=5:1) 1000°C에서 30분간 열적처리함으로써 중금속을 제거하고, 생성물의 bioavailability를 향상시키는 실험실 및 실증실험을 수행하였다. 이때 Na/P 비는 1.75 이상으로 하였으며, 실증실험에서는 ISSA:SS: Na_2SO_4 = 5:1:2로 하였다.

Ash DEC process는 열화학적인 처리방법에 의해 ISSA로부터 중금속을 제거하고, 농경지에 이용할 수 있는 비료를 생산하는 방법이다. Rotary Kiln에서

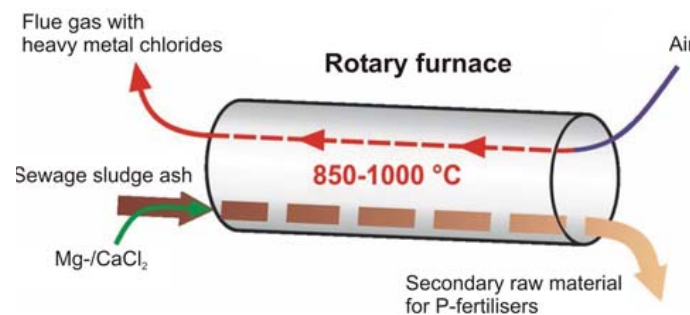


Fig. 1. Thermochemical process (principle) of SUSAN-project³¹⁾.

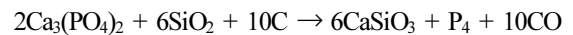
ISSA에 알칼리 물질(MgO, NaHCO₃)과 염소 공여체(NaCl)를 넣고 900~1050°C의 온도에서 20분간 처리하면 중금속은 휘발되고 P 함량이 높은 생성물을 1.1 t/t ash의 비율로 얻게 된다²⁸). Ash DEC process는 118 kWh/t_{ash}의 전기와 520kWh/t_{ash}의 연료를 필요로 하는데, 하수슬러지 소각공정과 Ash DEC process를 통합해서 운영한다면 발생한 ISSA를 냉각시키지 않고, 바로 열적처리시킬 수 있으며 이런 경우에는 에너지 사용량을 50% 절감시킬 수 있다.

Mattenberger et al.³²⁾은 ISSA를 900~1100°C 범위에서 KCl, MgCl₂를 첨가제(건조 기준 소각재 무게의 5~15%)로 하여 Rotary kiln을 이용하여 중금속을 염화물 형태로 휘발시켜 제거하는 실험을 수행하였다. 휘발성이 높은 Cd, Pb 등은 대부분 제거되었으나, 부분적으로 휘발하는 Cu, Zn은 첨가제의 종류에 따라 제거 효율이 다른 경향을 보였는데, Cu의 경우 KCl을 주입한 경우가 다소 높았고, Zn의 경우 MgCl₂가 더 높은 제거효율을 보였다. 흡습성이 있는 MgCl₂의 경우는 110°C 부근의 비교적 낮은 온도에서 증발된 수분에 의해 HCl 가스로 전환되고, 이후 금속 수화물과 반응할 수 있으므로, 771°C의 용융점 이후에 휘발하는 KCl에 비하여 보다 낮은 온도에서 염소공여체의 역할을 할 수 있다.

Jeon et al.¹⁸⁾은 ISSA를 염소 공여체(CaCl₂와 MgCl₂) 투입 후 950°C에서 30분간 열화학적 처리를 해서 ISSA 내 중금속을 제거하고, P의 생물가용성을 높이는 연구를 수행하였다. 염소 공여체의 존재하에 열화학적 처리를 하면 ISSA 내의 중금속 산화물이 중금속 염화물 형태로 바뀌는데, 이들은 끓는점이 낮고, 증기압이 높아서, ISSA 내에서 분리된다. 납, 카드뮴, 아연, 구리 등의 제거효율이 향상되었다. bioavailability 측정결과 control이 47%였는데, MgCl₂, CaCl₂를 염소 공여체로 열적처리한 경우 각각 72%, 63%로 증가하였다. 이는 AlPO₄ 형태가 열화학적 처리를 통해서 중성 pH 영역에서 용해도가 보다 높은 Ca₅(PO₄)₃Cl, Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂ 등의 형태로 변환되었기 때문으로 추정하였다. ISSA 대비 주입한 염소(Cl) 양이 10%인 것을 감안할 때, 회수되는 P의 시장가격, 열적 처리시 산성가스 발생 및 이의 처리 등을 감안한 경제성을 충분히 검토할 필요가 있다.

4.2. 1200~1500°C에서의 가스상 인 회수 방법

인광석을 1200~1500°C의 고온에서 코크스와 석영의 존재하에서 전기로에서 열적처리하면 환원된 가스 상태의 인(P₄)이 생성된다^{20,21)}. 가스상의 P는 부산물로 발생하는 분진을 집진장치에서 걸러낸 후 응축되어 회수된다²¹⁾. 함께 발생하는 CO는 연료로 사용된다.



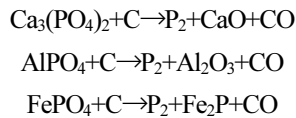
전기로에서 ISSA로부터 P를 회수하는 경우 최대 Fe 함량은 10,000 mg/kg 이하로 유지해야 원치않는 Fe-P 부산물의 생성을 최소화할 수 있다고 결론내렸는데²⁰⁾, 하수처리 공정에서 P의 화학적 제거시 FeCl₃가 사용되므로 일반적으로 ISSA 내에는 이보다 높은 철 함량이 포함되어 있다. 따라서 ISSA의 P 회수를 고려하는 경우에는 하수처리공정에서 FeCl₃ 보다는 AlCl₃나 Ca(OH)₂가 유리할 수 있지만, 전체적인 처리비용이나 슬러지 취급 등을 종합적으로 고려하여야 할 것이다²¹⁾.

2012년에 시작된 EU의 RecoPhos Project도 위와 유사한데, 약 1300°C의 고온에서 코크스가 충전된 수직로(InduCarb retort)에 ISSA를 투입하여 P₄와 CO 가스를 생성시킨 후 산소로 연소시켜서 H₃PO₄를 회수하는 공정이다³⁴⁾. 생산되는 인산 내의 중금속 함량을 낮추기 위해서 환원성 용융단계로 ISSA를 전처리하는 공정(Flash reactor)을 둘 수 있는데, 이를 통해 Zn, Cd 같은 쉽게 휘발하는 중금속을 사전에 제거시킬 수 있다.

Wang et al.¹⁵⁾은 ISSA를 시멘트 원료로 사용하는데 있어서 0.5% 이상의 P₂O₅는 시멘트의 압축강도를 저하시키므로, ISSA 내의 P를 열화학적 방법으로 제거하는 방법을 연구하였다. 열적방법을 이용하면 추출액이 발생하지 않고, P가 가스상태로 전환되고, 이를 white phosphorus나 인산으로 회수할 수 있다. 탄소(C)와 CaCl₂를 용융염으로 주입하여 1373K에서 82%의 P를 가스상으로 회수하였다. 하지만 ISSA 무게 5g에 C와 CaCl₂를 각각 2g 주입하였으므로 ISSA 무게의 80%에 해당하는 물질을 추가하고, 1100°C의 고온에서 열적처리를 한다는 측면에서 ISSA

의 건설자재 용도로서의 처분 목적이라면 고려할 수 있겠으나, 단순히 P 회수 목적 만으로는 부적절하다고 판단된다.

열평형 계산에 의하면 고온에서 C를 환원제로 활용하여 $Ca_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $FePO_4$ 등에 포함된 P가 P_2 가스가 되고 이와 함께 CO 가스가 생성되는 것으로 계산된다¹⁵⁾.



가스상의 P를 회수하는 것의 어려움도 제시하였는데, P_2 가스는 물에 잘 흡수되지 않으므로 Wang et al.¹⁵⁾은 after-burner를 사용하는 것을 제시하였다. 시멘트 킬른의 전단에 ISSA를 투입하여 전처리하는 방법을 제시하였는데, 시멘트 킬른에 $CaCl_2$ 를 투입하는 경우 킬른 운전애 장애를 일으킬 우려가 있으며, 가스상으로 휘발한 P를 회수하는 과정에서 다른 입자상 물질이나 중금속이 다시 포함될 우려가 있다.

이상에서 다른 ISSA로부터의 인 회수에 관한 내용은 Egle et al.¹⁹⁾의 문헌연구에서 잘 정리하였기에 이를 Fig. 2에 재인용하였다.

5. 회수된 P의 고순도화와 생물이용도 평가

5.1. 인산으로의 고순도화

인산 형태로 회수하는 경우의 농도는 30% 전후가 되며, 이를 상업용으로 판매하기 위해서는 여과 후 50~85% 농도까지 농축하여야 한다. 순수한 인산의 끓는점은 158°C이므로 증발시키면 수분이 제거되어 인산을 농축할 수 있다. 증발농축에 소요되는 에너지 비용을 절감하기 위해서는 P를 추출하는 경우의 L/S가 작을수록 유리하다²⁴⁾.

양이온 교환 방법으로 정제하지 않고 농축하는 경우에는 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 와 양이온 간의 백색 침전물이 형성되나, 정제한 경우에는 이러한 침전물이 생성되

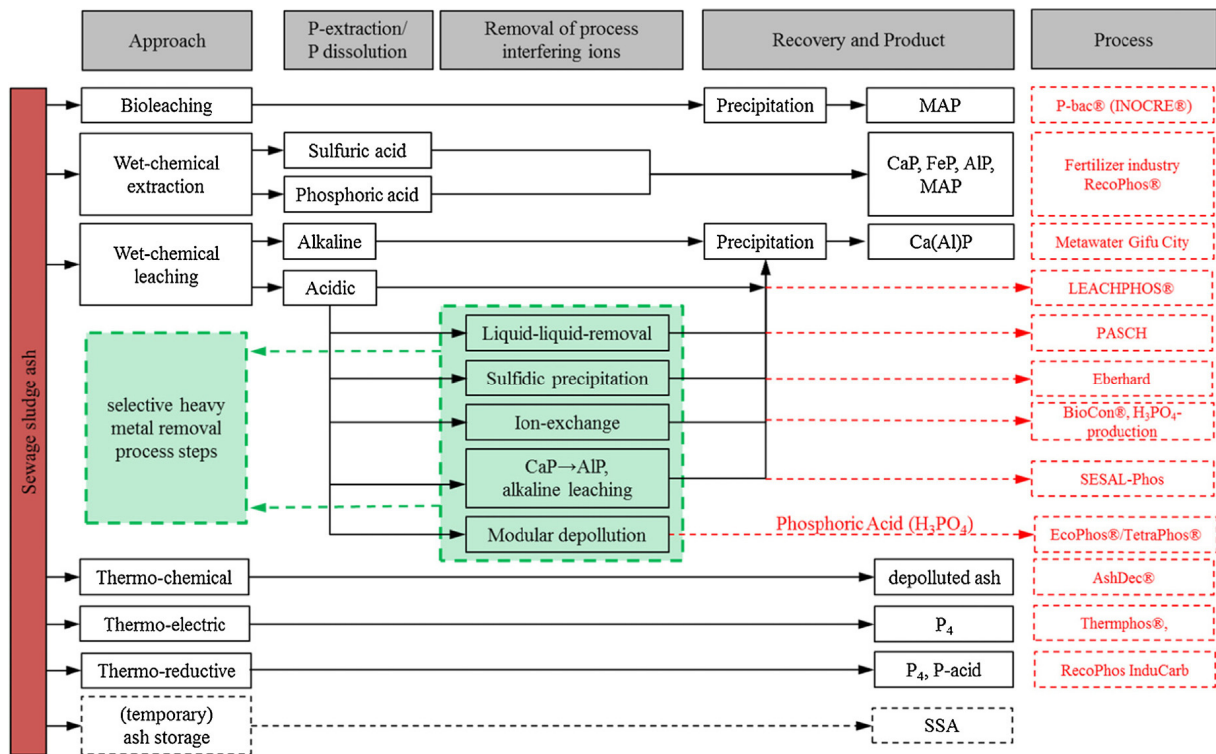


Fig. 2. Overview of the approaches to recover P from sewage sludge ash¹⁹⁾.

지 않았다²⁴⁾. 상업용 인산 규격을 위해서는 정제 후에도 여전히 높은 황산염 이온을 100ppm 이하로 저감할 필요가 있다.

ISSA로부터 인산을 회수하는데 소요되는 비용으로는 PO₄³⁻를 용해하는데 필요한 황산, 양이온 교환수지를 재생하는데 필요한 염산, 여과된 인산을 증발농축하는데 필요한 에너지 등을 주된 비용으로 제시하였다. Donatello et al.²⁴⁾은 1톤의 ISSA로부터 98% 황산 368kg, 36% 염산 426kg, 987kg의 수분을 증발하는데 필요한 에너지가 필요하며 결과물로서 85% 순도의 인산 195kg을 얻은 것으로 보고하고 있다. 따라서 에너지 비용을 절감하기 위해서는 폐열을 회수할 수 있는 시설 인근에 집적화하는 것이 바람직하며, ISSA를 황산으로 추출시 왕복진탕방식보다는 Franz²²⁾가 수행한 (고액비 1:2로 날개가 4개인 Overhead Stirrer로 1200rpm으로 10분간 교반 후 압력여과하는 방식으로 추출 및 고액분리) 방식으로 하는 경우 증발시킬 수분의 양이 1/10 수준으로 줄어들어서 에너지 비용을 절감할 수 있을 것으로 평가하였다²⁴⁾.

5.2. 회수된 인의 생물이용도(bioavailability) 평가

회수된 인을 증류수와 2% citric acid에 1:10의 비율로 넣어서 P가 수용액에 용해되는 정도를 통해서 생물이용도를 평가하였다¹⁰⁾.

다른 연구자도 P의 용해도를 2% citric acid나 중

성의 ammonium citrate (NAC)를 이용하여 평가하였다^{17,18,22,40)}.

- Bioavailability = $\frac{\text{citric acid에 용해된 TP}}{\text{시료의 TP}} \times 100$
- EU regulation No. 2003/2003 (EU. 2003)¹⁷⁾.
- Bioavailability of P : Directive 77/535/EES method 3.1.3¹⁸⁾

Kuderna에 의하면 NAC로 측정된 값이 citric acid로 측정된 결과보다 실제 화분에서의 식물 생육 실험 결과와의 상관도가 높은 것으로 보고하였다⁴⁰⁾.

Table 3은 각국의 비료 중 중금속 함량 기준을 정리하였다.

6. ISSA로부터 P 회수 후 잔재물 처분

P 회수 후 발생하는 잔재물 처분은 경제성 측면에서 반드시 고려되어야 한다. Li et al.²⁶⁾에 의하면 황산으로 추출한 잔재물을 용출시험한 경우 추출하지 않은 ISSA에 비하여 Zn과 Cu의 농도가 높게 나왔는데, 이는 추출과정에서 용해된 Zn과 Cu가 ISSA 입자 표면에 정전기적인 힘에 의해 부착된 상태로 있던 것이 용출시험에 의해 나온 것으로 추정하였다. 또한, Li et al.³⁶⁾에 의하면 황산 등의 산으로 ISSA를 추출한 잔재물에 대하여 Tessier 등이 개발한 연속추출시험을 한 경우, 추출한 잔재물의 중금속 함량은

Table 3. Limit Values for Heavy Metals in Fertilizer

(Unit : mg/kg, except for Al)

	China ¹⁷⁾	Switzerland ²²⁾	Finland ²⁸⁾	Germany ²⁹⁾	Austria ²⁹⁾	Korea ²³⁾
As			25	40	-	45
Cd	3	3	1.5	4	15	5
Cr	600	200	300	-	667	200
Cu	500	400	600	70	778	360
Hg			1	1	1	2
Ni	100	50	100	80	100	45
Pb	300	200	100	150	100	130
Zn	1500	1300	1500	1000	3333	900
Al						1.5 %

낮아졌으나, 양이온 교환가능한 성분의 비율이 산 추출 전의 ISSA에 비하여 증가하였으며, 이는 용출 시험 등에 의해 쉽게 추출될 수 있기에 잔재물의 처분이나 재활용시에 이를 고려하여야 한다. 따라서 최종처분시에는 물을 이용한 세척공정을 통해서 ISSA 표면에 부착된 중금속을 제거할 필요가 있다²⁷⁾.

하수슬러지 소각장을 벗어나서 ISSA에서 P를 회수하는 경우 잔재물은 새로운 사업장 폐기물에 해당하고, 경우에 따라서는 유해폐기물(지정폐기물)로 분류될 수도 있으므로, 최종처분을 고려하는 경우 ISSA 소각장 내에서 연계하여 P를 회수하거나, 인산비료 제조공장에서 인광석과 함께 처리하는 경우만 잔재물 처분에서 비교적 경쟁력이 있을 것으로 판단된다. 잔재물을 매립하는 경우 황산염 이온의 농도가 높으므로 환원성의 매립환경에서 유기물이 존재하는 경우에는 황화수소 발생에 의한 악취발생의 우려가 있다²⁵⁾.

7. 결론

ISSA는 향후 인광석이 고갈되었을 때 유용한 자원으로 재활용할 수 있으며, 이를 위해 산을 이용한 용해 후 P를 회수하는 방법과 열적처리를 통해 회수하는 방법이 주로 연구되었다.

산을 이용한 습식처리방법의 경우 P를 추출한 후 중금속의 제거를 위해서 pH 조절, 양이온 교환수지 이용, 전기투석 등의 방법이 주로 적용되었으며, 부산물로서 석고의 발생, 잔재물의 최종처분시 유해폐기물로 판정될 가능성 등을 고려할 필요가 있다.

열적처리 방법의 경우 1000℃ 부근에서 염소를 이용한 중금속의 휘발을 통해 휘발성이 큰 Cd, Pb와 중간 정도의 휘발성이 있는 Cu, Zn 등을 제거하고, 잔재물 전체를 비료로 활용하는 방안이 법적으로 재활용이 허용되고, 수요처가 확보된다고 했을 때 가장 재활용의 가능성이 클 것으로 판단된다.

하수슬러지 소각재로부터의 인 회수 기술의 실용화를 위해서는 인 회수과정에서 발생하는 폐수와 잔재물의 처분, 첨가 약품과 에너지 소모의 최소화 등 전체 시스템 관점에서의 경제성 측면에서 소각

시설과 연계한 집적처리공정이 바람직할 것으로 판단된다.

소각재의 열적처리시 소각재 발생량이 작아서 규모의 경제에 도달하지 못하는 경우 보관장 개념으로 ISSA 전용의 단독매립지나 매립지 내 일정 구역에 단독으로 임시로 매립하였다가 일정한 용량이 되었을 때 굴착하여 P를 회수하는 방안도 고려할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 2020학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

References

1. Korea Ministry of Environment, "2018 Sewage statistics", (2019).
2. Battsooj, M., Lee, M. and Kim, D. J., "Characteristics of phosphorus leaching from sewage sludge ash by acid and alkali", *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 30(5), pp. 571~577. (2016).
3. Liu, Q., Lim, S. H. and Yoon, S. P., "A study on the optimal phosphorus recovery conditions from sewage sludge ash by pH control and reuse of extracts", *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 28(3), pp. 15~26. (2020).
4. 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).
5. Jung, J. M. and Yoon, S. P., "Recovery of calcium phosphate from sewage sludge ash", *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association*, 26(1), pp. 29~37. (2018).
6. Choi, Y. D., Lee, J. Y., Jang, Z. H., Joung, J. G., Han, K. M., Lee, M. Y. and Jung, K., "Development

- of the phosphorus recovery system (PRS) utilizing ultrasonic wave in incinerated sewage sludge ash (ISSA)", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, 36(2), pp. 161~170. (2019)
7. Pettersson, A., Andersson, B., Steenari, B., Åmand, L.-E., Leckner, B., "Leaching of phosphorous from ashes of co-combustion of sewage sludge and wood", 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion-FBC2005, Toronto, Ontario, Canada, May 22-25, (2005).
 8. Fang, L., Li, J., Donatello, S., Cheeseman, C. R., Wang, Q., Poon, C. S. and Tsang, D. C. W., "Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation", *Chemical Engineering Journal*, 348, pp. 74~83. (2018).
 9. 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. (2012).
 10. Shiba, N. C. and Ntuli, F., "Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge", *Waste Management*, 60, pp. 191~200. (2017).
 11. Semerci, N., Kunt, B. and Calli, B., "Phosphorus recovery from sewage sludge ash with bioleaching and electro dialysis", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 144, Article 104739. (2019).
 12. Petzet, S., Peplinski, B. and Cornel, P., "On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both", *Water Research*, 46, pp. 3769~3780. (2012).
 13. Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., Zhang, X. and Jia, H., "Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater", *Science of the Total Environment*, 576, pp. 159~171. (2017).
 14. Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L. M. and Ribeiro, A. B., "Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electro dialytic process", *Waste Management*, 34, pp. 886~892. (2014).
 15. Wang, Y., Yu, L., Yuan, H., Ying, D. and Zhu, N., "Improved removal of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by thermo-chemical reduction method with CaCl₂ application", *Journal of Cleaner Production*, 258, Article 120779. (2020).
 16. Meng, X., Liu, X., Huang, Q., Gao, H., Tay, K. and Yan, J., "Recovery of phosphate as struvite from low-temperature combustion sewage sludge ash (LTCA) by cation exchange", *Waste Management*, 90, pp. 84~93. (2019).
 17. Meng, X., Huang, Q., Gao, H., Tay, K. and Yan, J., "Improved utilization of phosphorous from sewage sludge (as Fertilizer) after treatment by low-temperature combustion", *Waste Management*, 80, pp. 349~358. (2018).
 18. Jeon, S. and Kim, D. J., "Enhanced phosphorus bioavailability and heavy metal removal from sewage sludge ash through thermochemical treatment with chlorine donors", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, pp. 216~221. (2018).
 19. Egle, L., Rechberger, H. and Zessner, M., "Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater", *Resources, Conservation and Recycling*, 105, pp. 325~346. (2015).
 20. Donatello, S., and Cheeseman, C. R., "Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review", *Waste Management*, 33(11), pp. 2328~2340. (2013).
 21. Schipper, 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", *Phosphorus Research Bulletin*, 15, pp. 47~51. (2004).
 22. Franz, M., "Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)", *Waste Management*, 28(10), pp. 1809~1818. (2008).
 23. Rural Development Administration of Korea, Setting and designation fertilizer process specifications,

- Notice No. 2019-38, (2019).
24. Donatello, S., Tong, D. and Cheeseman, C. R., "Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)", *Waste Management*, 30(8-9), pp. 1634~1642. (2010).
 25. Ko, J. H., Xu, Q. and Jang, Y. C., "Emissions and control of hydrogen sulfide at landfills: A review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(19), pp. 2043~2083. (2015).
 26. Li, J., Chen, Z., Wang, Q., Fang, L., Xue, Q., Cheeseman, C. R., Donatello, S., Liu, L. and Poon, C. S., "Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus", *Waste Management*, 74, pp. 404~412. (2018).
 27. Liu, Q., A Study on phosphorus recovery from sewage sludge ash by pH control and reuse of extracts, Semyung University, Master Degree Thesis, p. 54. (2020).
 28. Havukainen, J., Nguyen, M. T., Hermann, L., Horttanainen, M., Mikkilä, M., Deviatkin, I. and Linnanen, L., "Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment", *Waste Management*, 49, pp. 221~229. (2016).
 29. Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G. and Simon, F.-G., "Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery", *Waste Management*, 29, pp. 1122~1128. (2009).
 30. Herzel, H., Krüger, 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).
 31. SUSAN - Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery, Final Activity Report, (2009).
 32. Mattenberger, H., Fraissler, G., Brunner, T., Herk, P., Hermann, L. and Obemberger, I., "Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser: Variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment", *Waste Management*, 28, pp. 2709~2722. (2008).
 33. Weigand, H., Bertau, M., Hübner, W., Bohndick, F. and Bruckert, A., "RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash", *Waste Management*, 33, pp. 540~544. (2013).
 34. Rapf, M. and Raupenstrauch, H., "RecoPhos and other thermo-chemical processes for the recovery of phosphorus from sewage sludge", DepoTech 2012, Conference Paper, (2012).
 35. Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M. and Jensen, P. E., "Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum", *Chemosphere*, 91, pp. 963~969. (2013).
 36. Li, J.-S., Tsang, D. C. W., Wang, Q.-M., Fang, L., Xue, Q. and Poon, C. S., "Fate of metals before and after chemical extraction of incinerated sewage sludge ash", *Chemosphere*, 186, pp. 350~359. (2017).
 37. Ebberts, B., Ottosen, L. M. and Jensen, P. E., "Comparison of two different electro-dialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash", *Chemosphere*, 125, pp. 122~129. (2015).
 38. Wang, Q.-M., Li, J.-S., Tang, P., Fang, L. and Poon, C. S., "Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization", *Journal of Cleaner Production*, 181, pp. 717~725. (2018).
 39. Prayon processes for phosphoric acid production, Prayon Technologies, <https://www.prayon.com/media/pdf/publications/prayon-brochure-PRT-2012.pdf>
 40. Vogel, C. and Adam, C., "Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid", *Environ. Sci. Technol.*, 45, pp. 7445~7450. (2011)
 41. KIGAM, Mineral Commodity Information, Mineral Resources Statistics Portal, www.kigam.re.kr/menu.es?mid=a30102020702 (Access date : Feb. 19, 2021).