

## 자원 재순환을 위한 하수슬러지 소각재의 인/알루미늄 분리 시스템(PASS) 개발

수질화학팀, 서남물재생센터

최예덕 · 김진아 · 이준연 · 홍주희 · 양진영 · 김갑수 · 신덕영 · 이진  
문병진 · 이진호 · 오석률 · 유종영 · 박용상 · 배경석 · 한규문 · 전재식 · 정 권

## Development of the Phosphorus/Aluminium Separation System(PASS) in Incinerated Sewage Sludge Ash for Resource Recirculation

*Water Chemistry Team, Seonam Sewage Treatment Plant*

**Ye-duk Choi, Jin-a Kim, Jun-yeon Lee, Ju-hee Hong,  
Jin-young Yang, Gab-soo Kim, Deok-young Shin, Jin Lee,  
Byung-jin Moon, Jin-hyo Lee, Seok-ryul Oh, Jong-young Ryu,  
Yong-sang Park, Kyung-seok Bae, Kyu-mun Han,  
Jae-sik Jeon and Kweon Jung**

### Abstract

Incinerated sewage sludge ash(ISSA) generated in sewage treatment plants contains useful resources like phosphorus, which constitutes about 10% by volume. This study was performed to develop the Phosphorus Aluminum Separation System(PASS) for the recovery of phosphorus from ISSA using struvite precipitation. In the sludge ash generated at Seonam sewage treatment plant, fly ash had a higher  $P_2O_5$  and  $Al_2O_3$  content than the bottom ash, at  $13.65 \pm 2.35\%$  and  $16.90 \pm 1.19\%$ , respectively. Jar tests showed that up to 0.093g of  $PO_4^{3-}$ -P per gram of ash could be extracted with 1 N  $H_2SO_4$  at a L/S ratio of 10 mL/g and stirring velocity of 200 rpm for 2 h. Therefore, we developed a PASS consisting of limestone column, Mg reactor and settling tank. The recovery efficiency of phosphorus using PASS was 97.98%, while the recovered precipitate was confirmed as containing mainly  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ . The PASS is expected to be able to offer a suitable solution for phosphorus recovery from sewage sludge ash through further studies.

**Key words** : phosphorus recovery, sewage sludge ash, extraction, struvite, PASS

## 서 론

우리나라는 천연자원이 부족한 국가이다. 석유와 천연가스 등의 에너지원을 대부분 수입에 의존하는 현실에서 자원 재순환은 국가적 생존과 경쟁력을 결정하는 중요한 문제로 대두되고 있다. 원자재 가격에 따라 제품의 가격경쟁력이 결정되는 산업구조에서 자원 개발을 비롯하여 자원 재순환에 관심을 기울여 지속적인 신기술 개발과 투자가 필요하다. 이제는 폐기물이 자원이라는 패러다임의 전환을 통해 버려지는 폐기물을 재활용하고 자원으로 회수하는 방안에 대한 폭넓은 논의가 시급한 시점이다.

인(Phosphorus)은 농업에서 질소 및 칼슘과 함께 비료의 3요소로써 필수적인 원소이지만 우리나라는 인광석(Phosphate rock)을 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 인은 보통 인광석 형태로 매장되어 있으며 세계 매장량의 80% 이상이 미국, 중국, 남아프리카공화국 및 모로코 등에 편중되어 있다. 인광석은 세계 인구의 증가와 비료 수요의 확대에 의해 향후 50~100년 이내에 자원이 고갈될 것으로 예측하고 있다(1~3). 또한 고품질의 인광석 매장량의 감소로 인해 인광석 가격이 급변할 가능성이 커지고 있으므로 인광석의 수입을 대체할 수 있는 방안 마련이 필요하다.

인(P)과 질소(N)는 수생태계에서 부영양화의 핵심인자로 지목되고 있다. 미국 EPA의 보고에 의하면 부영양화(Eutrophication)를 일으키는 인과 질소의 한계농도는 각각 0.02 mg/L 및 0.2 mg/L로 알려졌다(4). 특히 국내 하천 및 호소의 경우 대부분 인이 부영양화의 제한인자로 분류되고 있다. 보통 하수처리장에서 인 제거방법은 응집제를 투입하는 화학적 침전의 원리를 적용하였으나 법적 총인기준 강화와 슬러지 생산량 증가 등의 문제 발생으로 인해 최근에는 3차 처리로 선회하고 있는 실정이다. 하수처리공정에서 과거에는 인이 제거(Removal)의 대상이었지만 향후에는 분리(Separation) 및 회수(Recovery)의 대상으로 패러다임이 크게 변화할 것으로 기대된다.

하수처리장에서 회수된 인을 비료로 사용할 때 인 화합물은 Struvite( $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ) 또는

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) 형태로 침전시키는 방법이 가장 일반적이다. Struvite의 형상은 백색의 사방정계의 구조를 가진 결정으로써 비중은 1.7이고 산성 용매에서 용해도가 큰 특성을 가진다. 보통 Struvite는 MAP(Magnesium Ammonium Phosphate)으로 알려졌으며 마그네슘, 암모늄 및 인산염의 몰비는 1:1:1이다. 또한 Struvite는 현장에서 사용 가능한 현실적인 방법으로써 마그네슘-암모늄-인산염 형태로 결합한다. 별도의 처리과정 없이 농작물의 비료로 활용이 가능하며 침전이 가능한 pH 조건을 설정해 주면 유용한 형태의 인(P) 화합물을 쉽게 회수할 수 있는 장점을 갖는다.

현재 서울시는 4개의 대규모 물재생센터를 운영하고 있다. 특히 서남물재생센터와 난지물재생센터는 처리공정에서 발생하는 하수 슬러지(Sludge)를 소각처리하고 부산물인 소각재(Ash)를 복토재로 매립처분하고 있다. 보통 물재생센터 2개소의 소각재 발생량은 약 20 ton/day로 추정된다. 소각재에서 비산재(Fly Ash)는 대략 97% 이상을 차지하고 바닥재(Bottom Ash)는 3%에 불과하였다. 보통 하수슬러지 소각재에는 약 10% 내외의 많은 인(P)이 포함되어 있는 것으로 알려졌다(5~6). 그러나 이러한 소각재의 재활용 가치에도 불구하고 소각재가 전량 폐기되고 있으므로 인광석 수입에 대한 대안으로써 소각재에 포함된 인 회수 기술 개발에 대한 관심이 필요하다.

본 연구에서는 서남물재생센터에서 발생하는 소각재를 대상으로 기본적인 성상을 분석하고 최적의 용출(Extraction) 조건을 도출하였다. 또한 비산재의 용출액에서 인(P)을 회수하기 위해 P/Al 분리시스템(PASS, Phosphorus Aluminium Separation System)을 개발하여 Struvite 침전을 통한 자원재활용 가능성을 확인하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 소각재의 특성

본 연구에서는 서남물재생센터에서 발생하는 슬러지 소각재를 대상으로 2015년 2월부터 11월까지 소각재의 물리적 특성 및 화학적 조성을 분석

하였다. 서남물재생센터는 약 150여 ton/day에 달하는 슬러지를 900℃ 이상 고온의 유동상 소각로에 투입하여 대략 10 ton/day의 소각재를 생산하는데 연소가스와 함께 발생된 비산재(Fly Ash) 비율은 97% 이상이었다. 채취한 소각재는 105℃ 이상의 건조기에서 6 hr 건조 후 분석을 진행하였다. 입경 분석은 입도분석기(Sympatec GmbH, HELOS/HAER)를 이용하여 분석하였고 화학적 조성은 X-선 형광분석기(Rigaku, NEX-CG)와 주사전자 현미경(Shimadzu, SS-550)을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 비산재 용출 실험

소각재 중 상대적으로 비표면적이 넓고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 높은 비산재에서 인을 용출하기 위해 자-테스터(Jar Tester, Phipps&Birds, PB-700)를 이용하여 용출실험을 진행하였다. 우선 L/S비(Leaching solution/Solid ratio, mL/g)는 10으로 고정하였으며 이는 다른 연구자가 제시한 실험 조건과 일치한다(7). 비산재 200g과 용출액 2L를 표준 Jar(2 L)에 투입하여 실험한 후 원심분리기(한일과학산업, Combi 514R)로 1500 rpm에서 20 min 동안 고액분리하고 상등수를 분석하였다. 산 및 알칼리 농도가 용출에 미치는 영향을 파악하기 위해 황산 및 수산화나트륨 농도를 0, 0.4, 1.0 N으로 설정하고 교반시간에 따라 시료(10 mL)를 채취하였다. 또한 교반강도는 150 rpm 및 200 rpm으로 구분하여 용출효율을 비교하였다. 중금속 및 무기물 농도는 시료를 희석하여 ICP-OES(Varian, VISTA PRO)로 분석하였다. 또한 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 음이온 분석은 IC(Metrohm, CH/Advanced IC)를 이용하였다. 기타 수질항목은 수질오염공정시험기준과 Standard Method

(APHA)에 기초하여 분석하였다(8~9). 표 1은 주요 항목의 실험방법을 나타내고 있다.

## 3. P-AI 분리시스템(PASS)

비산재의 용출액에서 인을 분리하기 위해 P-AI 분리시스템(PASS)을 설계 및 제작하였다. 반응조는 아크릴 재질로 제작하였으며 석회석 칼럼, Mg 반응조(Mg reactor) 및 침전조(Settling tank)로 구성하였다(그림 1). 석회석 칼럼은 내경 70 mm, 높이 800 mm 원통에 입경 2~9 mm의 석회석(CaO < 53%)을 충전하였으며 공극률은 49%로 나타났다. 석회석의 충전부피는 3.08 L이며 공극률을 고려한 유효용적은 1.51 L이었다. 유입유량 5.40 L/hr에서 유효체류시간은 0.27 hr이었고 EBCT(Empty Bed Contacted Time)는 0.55 hr이었다.

Mg 반응조는 석회석 칼럼 후단에 배치하였으며 크기는 가로 150 mm, 세로 150 mm, 높이 250 mm이고 부피는 5.63 L이었다. 상단에 교반기를 설치하고 2 M MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 투입하여 Mg<sup>2+</sup>이

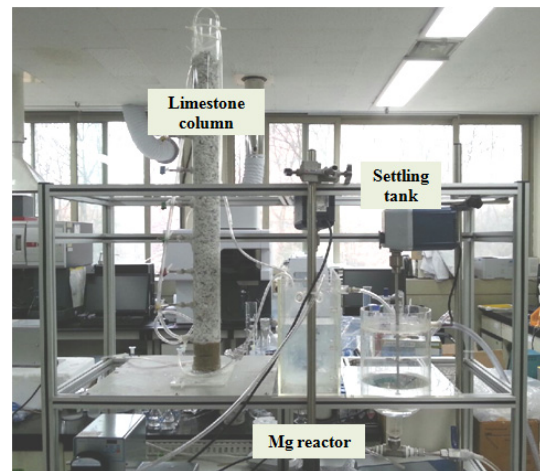


Fig. 1. Configuration of the PASS.

Table 1. Main analytical methods

Item	Method and Instrument
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ion Chromatograph(Metrohm, CH/Advanced)
Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Cd, Cr, Pb, As, Fe, Mn, Se	ICP-OES(Varian, VISTA PRO)
pH	pH meter(HORIBA, D-55)
TN, TP	TN/TP Analyzer(LACHAT, Quickchem 8500)

온을 제공하는 역할을 수행한다. 침전조는 Mg 반응조 후단에 위치하며 pH 2 수준의 강산성 용출액을 5 M NaOH를 투입하여 pH를 10 이상으로 상향조정하고 2 M NH<sub>4</sub>Cl을 투입하여 Struvite 침전이 가능하도록 유량을 조정하였다. 원통형의 반응조의 부피는 7.0 L이며 교반기를 설치하여 완전혼합을 유도하였다. 개발된 PASS의 운전조건은 표 2와 같다.

유량은 129.6 L/day로 고정하였고 수리학적 체류시간(HRT)은 Mg 반응조(Mg reactor)와 침전조(Settling tank)가 각각 1.04 hr 및 1.30 hr이었다. 또한 교반속도는 Mg 반응조(Mg reactor)와 침전조(Settling tank)가 각각 200 rpm 및 80 rpm이었다. 침전조를 통해 회수된 혼합액은 원심분리기를 이용하여 고액분리하고 상등액과 건조된 침전물을 분석하였다. 회수된 침전물은 X선 회절분석기(XRD, Shimadzu, JP/XRD-7000)와 X선 형광분석기(XRF, Rigaku, NEX-CG)로 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 소각재 분석결과

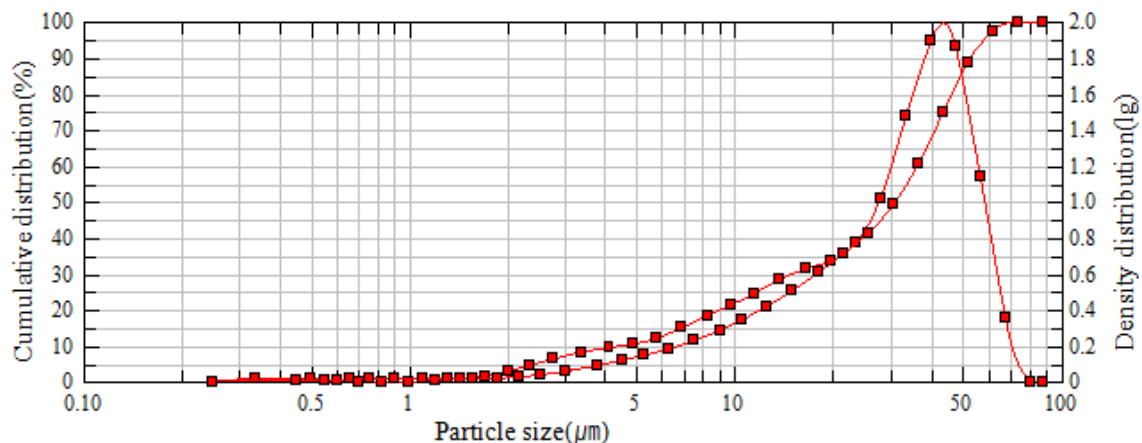
#### 1) 입자 분석

서남물재생센터의 슬러지 소각로에서 발생하는 비산재 및 바닥재를 채취하여 입자크기별 분포를 분석하였다. 그림 2와 그림 3은 각각 비산재 및 바닥재의 입자 분포를 나타내고 있다.

우선 비산재의 X<sub>50</sub>은 31.02 μm로 나타나 입자의 50%가 31.02 μm보다 작은 입자로 존재하는 것으로 나타났다. 반면에 바닥재의 X<sub>50</sub>은 42.61 μm로 나타나 상대적으로 비산재에 입경이 작은 입자가 많이 분포하는 것으로 판단된다. 입경이 상대적으로 작은 비산재의 비표면적(Sv)은 0.46 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>으로써 바닥재의 비표면적(0.17 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>)보다 2.5배 이상 큰 것으로 나타났다. 평균입경(SMD) 분석결과, 비산재와 바닥재가 각각 13.06 μm 및 35.76 μm으로써 비산재의 대표 입경이 바닥

**Table 2.** Operation conditions

Item	Limestone column	Mg reactor	Settling tank
Inf. Q(L/day)		129.6	
HRT(hr)	0.27(EBCT : 0.55 hr)	1.04	1.30
Volume(L)	3.08	5.63	7.00
Stirring velocity(rpm)	-	200	80



**Fig. 2.** Grain size distribution of fly ash.

재의 1/3에 불과한 것으로 나타났다. 상기의 분석 결과를 토대로 소각재 용출시 비표면적이 큰 입자가 많이 분포한 비산재가 평균 입도가 큰 바닥재에 비해 회수율이 더 우수할 것으로 사료된다.

그림 4는 비산재와 바닥재의 SEM 사진( $\times 50$ )을 나타내고 있다. 비산재(a)에는 비교적 작은 입자들이 많이 분포하였으며 바닥재(b)에는 큰 입자들이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

## 2) 화학적 조성

보통 하수 슬러지가 소각로에 투입되어 발생한 소각재는 연소가스와 함께 금속산화물 형태로 배출된다. X-선 형광분석기(XRF)를 이용하여 분석한 비산재와 바닥재의 실험결과는 표 3과 같다.

우선 비산재의  $P_2O_5$ 는  $13.65 \pm 2.35\%$ 로 나타나 바닥재( $10.23 \pm 2.38\%$ )보다 많은 인(P)을 포함하고 있는 것으로 나타났다. Merino 등(10)은 스페인의 하수슬러지 소각재의  $P_2O_5$ 를 14.2%로 보고하였고, Donatello 등(11)이 소각재의  $P_2O_5$ 를 14.8%로 보고한 실험결과를 고려하면 서남물재생센터에서 발생한 비산재도 유사한 수준의 인(P) 함량을 나타내고 있는 것으로 판단된다. 또한 비산재의  $Al_2O_3$ 는  $16.90 \pm 1.19\%$ 이었으며 바닥재의  $Al_2O_3$ 는  $11.50 \pm 1.9\%$ 로 나타나 비산재에 더 많은 Al이 포함되어 있었다. 문헌에 의하면 Donatello 등(11)은 소각재의  $Al_2O_3$ 를 13.1%로 보고하였으며, Adam 등(12)은 소각재의  $Al_2O_3$ 를 10.8%로 보고하였다.

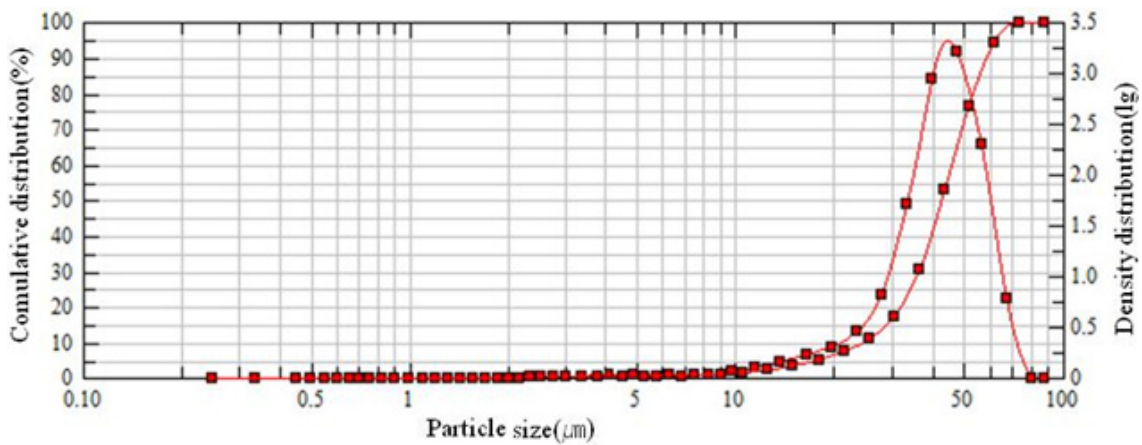


Fig. 3. Grain size distribution of bottom ash.

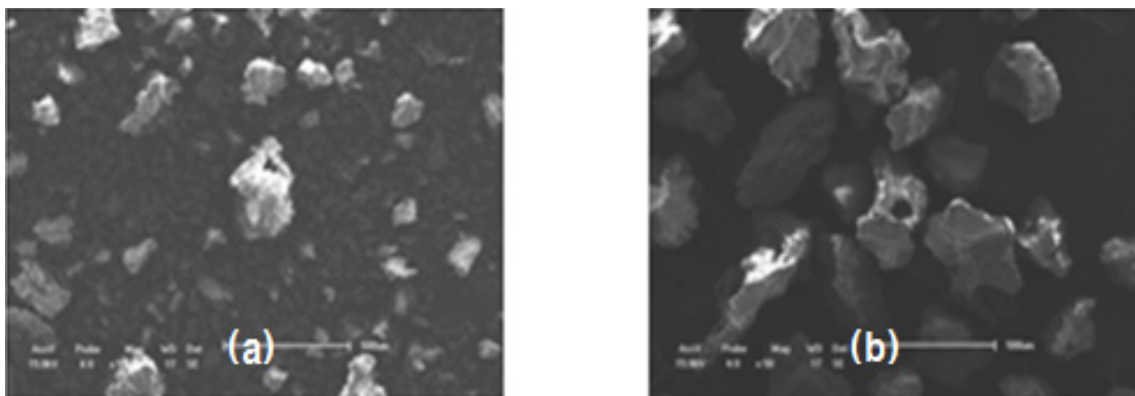


Fig. 4. SEM photographs( $\times 50$ ) of ash ; a) Fly ash, b) Bottom ash.

**Table 3.** Chemical composition of ash by XRF (unit : %)

Element	Fly ash	Bottom ash
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.65±2.35	10.23±2.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.90±1.19	11.50±1.90
SiO <sub>2</sub>	24.15±2.95	13.75±2.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.40±2.60	42.45±9.45
CaO	16.45±1.55	12.73±5.38
MgO	3.40±0.27	3.83±0.61
K <sub>2</sub> O	3.31±0.35	2.49±1.34
ZnO	0.64±0.31	1.04±0.71
MnO	0.24±0.04	0.29±0.23
TiO <sub>2</sub>	1.32±0.20	0.95±0.53
Na <sub>2</sub> O	1.12±0.19	0.58±0.58
CuO	0.60±0.33	0.72±0.72

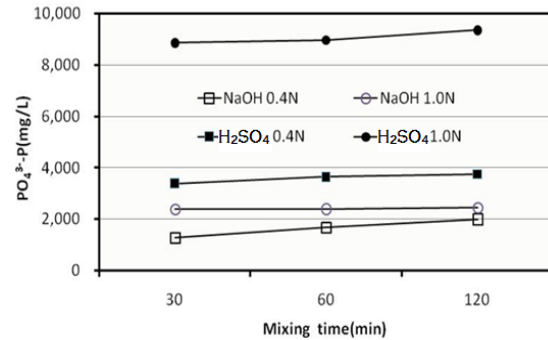
비산재에서 가장 높은 비율을 차지하는 산화물은 SiO<sub>2</sub>(24.15±2.95%)로 나타났는데 이는 슬러지에 토사가 다량 포함되어 기인한 결과인 것으로 판단된다. 다른 연구자들이 보고한 소각재의 SiO<sub>2</sub> 함량을 살펴보면, Huacheng Xu 등(13)과 Donatello 등(11)은 각각 43.1~49.1% 및 31.6%로써 SiO<sub>2</sub>가 소각재내에 가장 많이 존재하는 것으로 보고하였다. 반면에 바닥재에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 42.45±9.45%로써 가장 큰 비율을 차지하는 산화물로 나타났다. CaO 함량을 비교하면 비산재가 16.45±1.55%이었고 바닥재는 12.73±5.38%로 나타나 Adam 등(12)이 보고한 CaO 함량 15.7%와 유사한 수준이었다.

## 2. 비산재 용출 실험

### 1) 용출액(산/염기) 농도

비산재 용출을 위해 황산(산처리)과 수산화나트륨(염기처리)을 투입하여 용출효율을 비교하였다. 자-테스트를 위해 황산과 수산화나트륨을 각각 0.4 N과 1.0 N로 제조하여 용출액(Extraction Liquid)

으로 이용하였으며 교반속도는 150 rpm으로 고정하였다. 교반시간은 0.5, 1, 2 hr으로 구분하고 시료를 여과하여 분석하였다. 그림 5는 황산과 수산화나트륨에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P을 나타내고 있다.



**Fig. 5.** Comparison of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH as extraction liquid.

우선 교반시간 2 hr에서 1 N 황산과 1 N 수산화나트륨을 이용하였을 때 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 각각 9,362.2 mg/L 및 2,462.7 mg/L로써 황산의 용출효율이 수산화나트륨에 비해 약 3.8배 이상 높았다. 상기의 실험결과를 통해 황산 이용 시 용출 가능한 최대 인 회수량은 0.093g of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/g ash 이상인 것으로 나타났다. 동일한 조건에서 0.4 N 황산과 0.4 N 수산화나트륨을 이용하였을 때 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 각각 3,747.4 mg/L 및 1,986.1 mg/L로 나타났다. 1 N 황산을 용출액으로 이용했을 때 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 0.4 N 황산에 비해 2.5배 증가하였으나 1 N 수산화나트륨에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 0.4 N 수산화나트륨의 1.24배에 불과하였다. Biswas 등(14)은 소각재에서 인 용출시 수산화나트륨을 이용하면 산을 이용한 경우와 비교하여 약 40% 수준의 인 용출이 가능하여 인 용출에 수산화나트륨이 적절하지 않다고 주장하였다.

본 연구에서 수산화나트륨에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 황산에 의해 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P의 약 26%라는 사실을 감안하면 소각재의 인 용출시 수산화나트륨은 부적절한 것으로 판단된다. 또한 교반시간 0.5 hr에서 1 N 황산을 이용했을 때 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 8,867.1 mg/L로 나타나 교반시간 2 hr에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P과 비교하여 94.7%에 달하는



PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P가 교반시간 0.5 hr 이내에 대부분 용출되는 것으로 확인되었다.

## 2) 교반속도

자-테스트를 통해 소각재 용출을 위한 최적의 교반속도를 선정하기 위해 150 rpm과 200 rpm으로 구분하여 실험을 수행하였다. 교반속도 150 rpm이만에서는 소각재가 국지적으로 침전되어 제대로 혼합되지 않아 정상적인 실험이 불가능하였다. 그림 6은 교반속도에 따라 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P를 나타내고 있다.

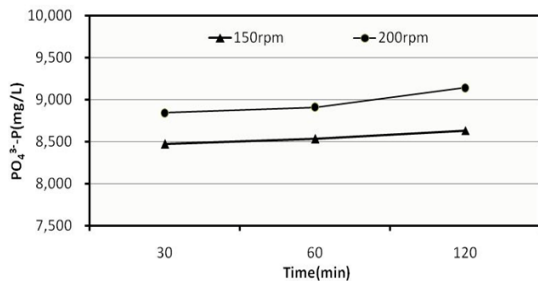


Fig. 6. Variation of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P with different mixing speed.

교반시간 120 min에서 교반속도 200 rpm에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 9,141.0 mg/L로 나타나 교반속도 150 rpm에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P(8,634.9 mg/L)보다 다소 높게 나타났다. 또한 교반시간 30 min에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 교반속도 200 rpm과 교반속도 150 rpm이 각각 8,843.2 mg/L 및 8,473.4 mg/L으로 나타났다. 상기의 실험결과를 토대로 교반속도 200 rpm에서 접촉과 혼합의 우위를 통해 더 많은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P가 용출되어 150 rpm보다 용출효율이 더 우수한 것으로 판단된다.

## 3) 교반시간

소각재 용출실험에서 반응시간은 회수율에 영향을 미치는 중요한 인자로 알려졌다. 그림 7은 교반시간에 따라 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P를 나타내고 있다. 시료는 교반시간에 따라 주기적으로 채수하였다. 초기 교반시간 0.5 min에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 5,107.0 mg/L이었으며 교반시간 120 min에서 용

출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 9,385.9 mg/L로 나타나 0.5 min 이내의 짧은 시간에 50% 이상의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 소각재에서 용출되는 것으로 판단된다. 또한 교반시간 30 min에서 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 9,057.3 mg/L로써 교반시간 30 min 이후에 실질적으로 용출된 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>P는 328.6 mg/L이므로 교반시간 30min 이내에 소각재에 존재하는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P가 대부분이 용출되는 것으로 추정된다. Donatello 등(11)은 소각재에서 산을 이용한 인 용출시 충분한 접촉면적과 반응시간(up to 720 min)을 만족한다면 100%인 용출이 가능하고 초기 반응시간 30 min이내 80%의 인 용출이 가능하다고 보고하였다. 또한 Takashi 등(15)은 반응시간 1 hr 및 L/S 비 10의 실험조건에서 1 N 황산을 이용하여 소각재에 존재하는 인의 89~93%를 용출하였다고 보고하였다.

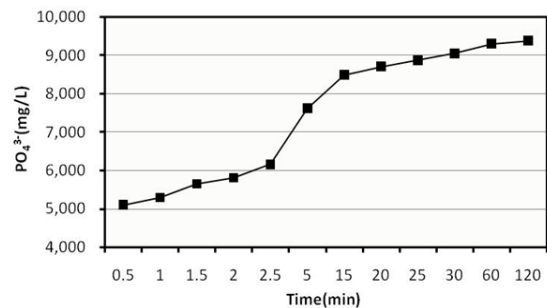


Fig. 7. Extraction of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P with different mixing time.

그림 8과 그림 9는 교반시간에 따라 소각재에서 용출된 중금속 농도 변화를 나타내었다.

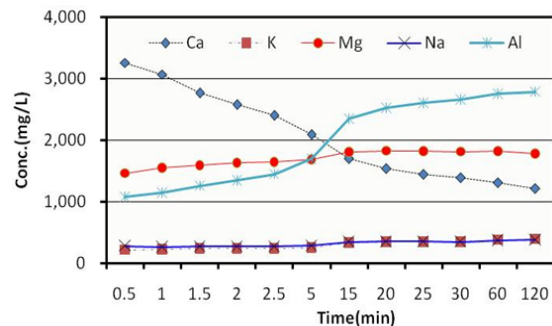


Fig. 8. Extraction of heavy metals with different mixing time(a).

교반시간 120 min에서 Al은 2,790.1 mg/L이었고 Mg는 1,781.4 mg/L로 나타났다. Al과 Mg는 교반시간에 따라 증가하였으나, Ca는 3,263.8 mg/L (0.5 min)에서 1,211.3 mg/L(120 min)로 지속적으로 감소하였다. 이와 같은 현상이 발생한 이유는 용출액에 포함된 황산염과 칼슘이 황산칼슘(CaSO<sub>4</sub>)으로 화학적 침전하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한 K, Fe 및 Na은 400 mg/L미만으로 생성되었고 As, Cr, Cd, Pb 및 Se 등의 중금속은 정량한계 미만으로 검출되었다. T-N은 20 mg/L 미만으로 나타나 Struvite 형태의 인 회수 시 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 추가적인 투입이 불가피하다. Struvite 침전 시 가장 큰 영향을 미치는 pH는 1.5~1.9 범위로 나타났는데 이는 pH 1의 실험조건에서 가장 큰 인 용출효율을 얻었다고 보고한 Petterson(16)의 실험결과와 유사하다.

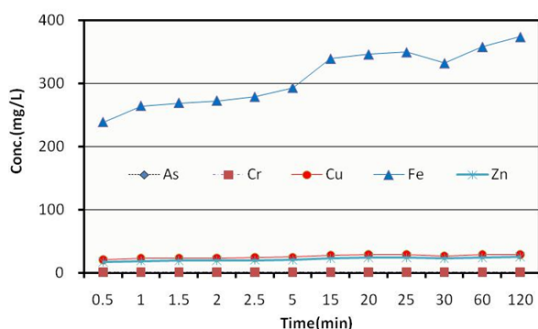


Fig. 9. Extraction of heavy metals with different mixing time(b).

### 3. P-Al 분리시스템(PASS)

#### 1) PASS 개요

상기의 실험결과를 통해 비산재에서 용출된 인을 분리하기 위해 P-Al 분리시스템(PASS)을 독자적으로 개발하였다. 우선 유입수(용출액)가 석회석 칼럼을 통과하면서 수소이온과 석회석이 반응하여 Ca<sup>2+</sup>이온과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 용출되는데 이 과정에서 알칼리도를 공급하고 pH가 상승하게 된다. 이 과정에서 Ca<sup>2+</sup>이온이 용출액의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과 반응하여 CaSO<sub>4</sub>로 침전되어 황산이온이 감소하는 경향이 나타났으며 Ca는 150~250 mg/L 범위로 증가하는 것으로 나타났다. 석회석 칼럼에서

유출된 시료는 Mg 반응조에서 2 M MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 투입하는데 MgCl<sub>2</sub>의 영향으로 인해 pH는 다소 감소한다. Mg 반응조에서 유출된 시료는 침전조에서 5 M NaOH과 2 M NH<sub>4</sub>Cl이 혼합되어 Struvite 침전물을 형성하며 탁도가 증가하여 뿌연게 변하는 현상을 육안으로 관찰할 수 있었다(그림 10).

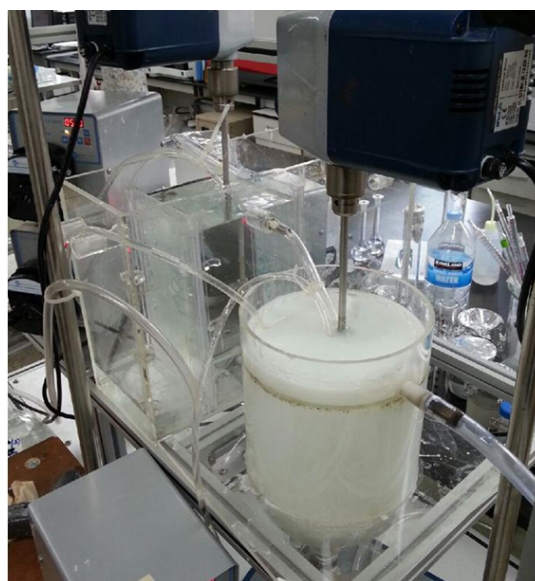


Fig. 10. Photo of the PASS in operation.

#### 2) 회수율 분석

표 4는 PASS 운전을 통해 도출된 주요항목의 유입수(용출액)와 유출수 수질을 나타내고 있다.

Table 4. Characteristics of influent and effluent (unit : mg/L)

Item	influent(Avg.)	effluent(Avg.)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	8684.3	118.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	10.5	295.2
Ca	385.0	21.7
Mg	1373.8	961.9
K	173.6	151.6
Na	160.8	15562.6
pH	1.7	10.1



회수율은 용출액의 P과 고액분리된 유출수의 상등수에 함유된 P를 비교하여 계산하였다. 먼저 유입수  $PO_4^{3-}$ -P는 투입된 약품(NaOH,  $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$ )에 의한 희석을 감안하여 1 L당 약품투입량 0.487 mL 환산하면 유입수의  $PO_4^{3-}$ -P는 5,840.1 mg/L로 나타낼 수 있다. 유입수와 유출수의  $PO_4^{3-}$ -P는 각각 5,840.1 mg/L 및 118.2 mg/L이므로 회수율은 대략 97.98%이었다. 침전조에서 추가적으로 투입한 Mg는 411.9 mg/L 정도 감소하였으며 Na는 pH 상향조절을 위해 투입된 5 M NaOH의 영향으로 인해 유출수의 Na는 15,562.6 mg/L로 크게 나타났다. 유출수의 평균 pH는 10.1로 나타났는데 이는 Struvite 침전반응에서 pH 10.5 부근에서  $NH_4^+$  및  $PO_4^{3-}$  제거효율이 가장 우수하였다고 주장한 송(17)의 보고와 유사하다. Ryu 등(18)은 Struvite 침전은 pH와 큰 상관성을 가지며 pH 10에서 P제거를 위한 최적의 반응조건을 도출할 수 있었다고 주장하였다. 또한 Huacheng 등(13)은 pH 10에서 Mg와 N을 1.6 배 이상 과량 투입하여 97.2%의 P 제거가 가능하고 Struvite 생성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는  $pH > N : P > Mg : P$  이라고 보고하였다.

Battistoni 등(19)은 pH 8 미만에서 Struvite 침전속도가 매우 느리기 때문에 많은 시간이 필요하다고 보고하였고, 이탈리아의 Treviso에서 현장 규모의 이산화탄소 탈기(Stripping) 시스템의 적용을 통해 pH를 상향 조절하였다(20). 일반적으로 Struvite의 용해도는 pH의 증가에 따라 감소하는데 탈기에 의한 이산화탄소 제거로 인해 pH



Fig. 11. Photo of precipitate(Struvite).

가 증가하였기 때문이다(21). 또한 Buchanan 등은 pH 9에서 Struvite의 최소 용해도 값을 얻었다고 보고하였다(22~24). Struvite의 최소 용해도를 나타내는 pH에 대한 실험결과를 살펴보면 Snoeyink and Jenkins(25)은 pH 10.7을 보고하였으며 Ohlinger 등(26)과 Schultze-Rettme 등(27)은 각각 pH 10.3 및 pH 8~10을 보고하였다. Burns 등(28)은 pH 7.4에서 pH 6.8로 감소함에 따라 Struvite 용해도가 74% 증가한다고 보고하였다.

### 3) 침전물(Struvite) 분석

PASS 운전을 통해 회수된 침전물은 고액분리 및 건조 과정을 거쳐 X선 회절분석기(XRD) 및 X선 형광분석기(XRF)로 분석하였다. 먼저 그림 11은 고액분리 후 건조된 침전물의 사진을 나타내고 있다. 회수된 침전물은 백색의 결정을 이루고 있었으며 손으로 만지면 부서질 만큼 단단하지 않았다.

그림 12는 PASS의 운전을 통해 생성된 침전물의 X선 회절분석기(XRD) 분석결과를 나타내고 있다. XRD 분석을 통해 Struvite에서 나타나는 주요피크의 위치가 일치하는 것을 고려할 때 Struvite가  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

표 5는 생성된 침전물의 X선 형광분석기(XRF) 분석결과를 나타내고 있다. 침전물 분석결과를 살펴보면 P와 Mg가 각각 44.4% 및 19.2% 포함되어 Struvite를 구성하는 주성분이 60% 이상이었다. 또한 Si 및 Ca는 각각 2.5% 및 1.5%로 나타났다. Al도 18.6%로 다량 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

Table 5. Main chemical composition of precipitate by XRF

Element	Content(%)	Element	Content(%)
Mg	44.4	Si	2.5
P	19.2	Fe	1.1
Al	18.6	K	0.3
S	3.5	Mn	0.2
Ca	1.5	Zn	0.1

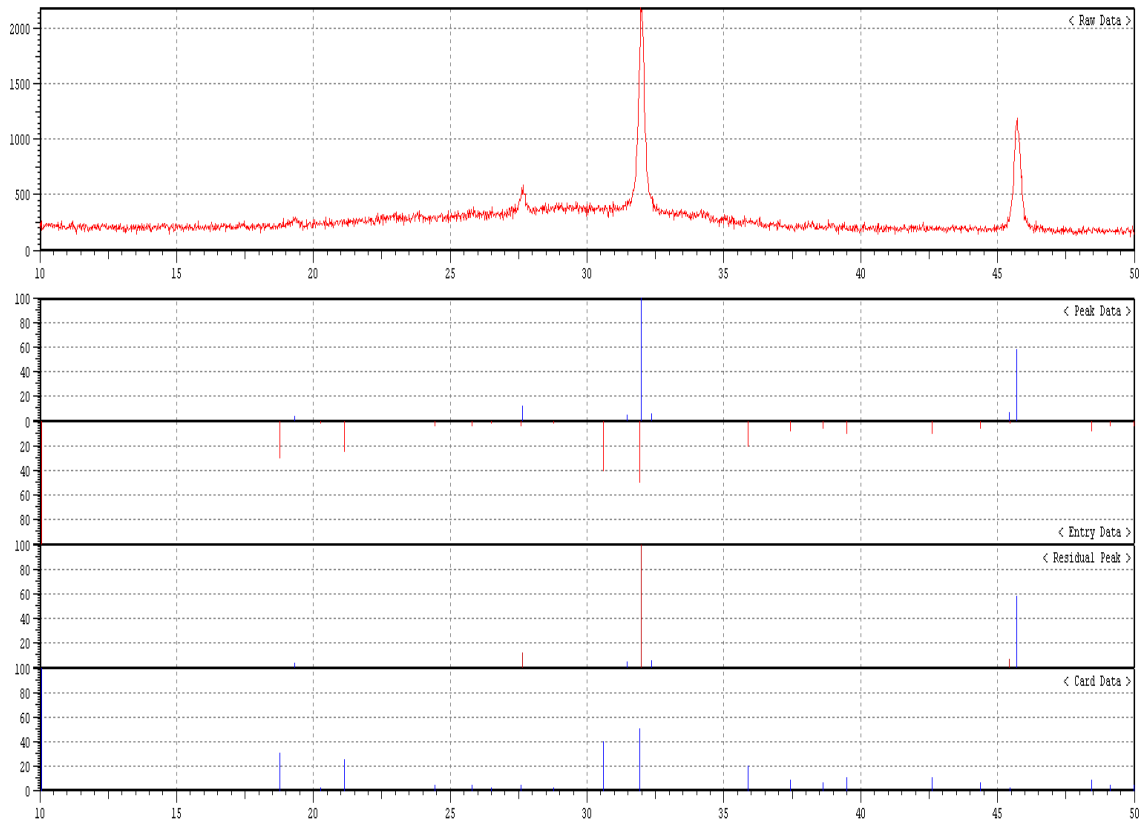


Fig. 12. Diffraction patterns of precipitate by XRD.

XRD 및 XRF 분석결과를 고려할 때 회수된 Struvite내에는 많은 양의 Mg과 P이 포함되어 비료 등 유용한 자원으로써 활용 가능할 것으로 판단된다.

### 결론

서울시 서남물재생센터에서 발생하는 하수슬러지 소각재를 대상으로 화학적 조성을 분석하고 비산재의 최적의 용출조건을 도출한 후 인(P)을 Struvite 결정으로 분리할 수 있는 P-Al 분리시스템(PASS)을 개발하였다.

1. 소각재 중 비산재(Fly ash)는 입경이 작고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량(13.65 ± 2.35%) 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량(16.90 ± 1.19%)이 바닥재에 비해 높아 자원 회수에 적

합한 것으로 나타났다.

2. 자-테스트를 통해 비산재의 최적 용출조건은 L/S 비 10 및 1N 황산에서 교반시간 2hr(교반속도 200 rpm)이었으며 비산재에서 최대 용출가능한 인(P)은 0.093g PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P/g ash 이상인 것으로 나타났다.
3. 하수 슬러지 비산재의 자원 재순환을 위해 석회석 칼럼, Mg 반응조 및 침전조로 구성된 P-Al 분리시스템(PASS)을 독자적으로 설계하고 개발하였다.
4. P-Al 분리시스템의 운전을 통한 인 회수율은 97.98%이었고 생성된 백색의 Struvite 형태는 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 결정으로 확인되었다.
5. 향후에는 P-Al 분리시스템의 현장적용을 위한 처리시간 단축 및 비용 절감 등에 대한 경제성 분석을 통해 기술 상용화를 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. Steen, I : Phosphorus availability in the 21st century : management of a non-renewable resource, *Phosphorus & Potassium*, September - October, p.25~31, 1998.
2. Liu, Y. et al. : Comparative analysis of phosphorus used within national and local economies in china, *Resource, Conservation and Recycling*, 51(2):454~474, 2007.
3. Cordell, D. et al. : The story of phosphorus : global food security and food for thought, *Global Environmental Change*, 19:292~305, 2009.
4. U. S. EPA. : *Quality Criteria for Water*, Office of Water Planning and Standards, Washington, D. C. EPA-440/9-76-023, 1976.
5. Franz, M : Phosphate fertilizer from sewage sludge ash, *Waste management*, 28(10):1809~1818, 2008.
6. Schipper W. et al. : Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environmental Technology*, 22(11):1337~1345, 2001.
7. Petzet S. et al. : On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Research*, 46:3769~3780, 2012.
8. 환경부, 수질오염공정시험기준, 환경부고시 제 2012- 99호, 2012.
9. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>th</sup> ed., 1992.
10. Merino, I. et al. : Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives, *Waste Management*, 27(12):1829~1844, 2007.
11. Donatello, S. et al. : Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash(ISSA), *Waste Management*, 30(8~9):1634~1642, 2010.
12. Adam, C. et al. : Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery, *Waste Management*, 29(3):1122~1128, 2009.
13. Huacheng, Xu et al. : Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash, *Journal of Environmental Sciences*, 24(8):1533~1538, 2012.
14. Biswas, BK. et al. : Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel, *Journal of Environment Science*, 21(12):1753~1760, 2009.
15. Takahashi, M. et al. : Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, 44:23~29, 2001.
16. Petterson, L. et al. : Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood-Part 1 : Recovery of phosphorus, *Biomass and Bioenergy*, 32:224~235, 2008.
17. 송명기 등 : Struvite 침전법을 이용한 폐수 내 질소와 인의 제거 및 회수, 한국환경과학회 학술발표회 발표논문집, 17:517~521, 2008.
18. Ryu, HD et al. : "Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 156(1~3):163~169, 2008.
19. Battistoni, P. et al. : Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallisation without addition of chemicals : preliminary results, *Water Res.*, 31:2925~2929, 1997.
20. Battistoni, P. et al. : Struvite crystallization : a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants.

- Water Res.*, 34:3033~3041, 2003.
21. James, D. et al. : Struvite formation, control and recovery, *Water Res.*, 36: 3925~3940, 2002.
  22. Buchanan, J. et al. : Struvite control by chemical treatment, *Trans Am Soc Agric Eng.*, 37:1301~1308, 1994.
  23. Buchanan, J. et al. : Thermodynamics of struvite formation, *Trans Am Soc Agric Eng.*, 37:617~621, 1994.
  24. Ohlinger, K. et al. : Predicting struvite formation in digestion, *Water Res.*, 32: 3607~3614, 1998.
  25. Snoeyink, V and Jenkins, D : *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
  26. Ohlinger, K. et al. : Predicting struvite formation in digestion, *Wat Res.*, 32(12): 3607~3614, 1998.
  27. Schultze-Rettmer R. : The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate, *Water Sci Tech.*, 23(4~6):659~667, 1991.
  28. Burns, J. et al. : Solubility of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, *J. Urol.*, 128(2): 426~428, 1982.