

## 열화학적 방법에 의한 하수 슬러지 소각재에서의 인 회수 기술 동향

전슬기, 신현아, 김동진\*

한림대학교 환경생명공학과·에너지환경연구소  
24252 강원도 춘천시 한림대학길 1

(2018년 1월 16일 접수; 2018년 2월 3일 수정본 접수; 2018년 2월 4일 채택)

## Trends of Thermochemical Technology for the Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge Ash

Seulki Jeon, Hyuna Shin, and Dong-Jin Kim\*

Department of Environmental Science and Biotechnology · Institute of Energy and Environment, Hallym University  
1, Hallymdaehakgil, Chuncheon, Gangwon 24252, Korea

(Received for review January 16, 2018; Revision received February 3, 2018; Accepted February 4, 2018)

### 요 약

인은 모든 생명체 유지에 필수적이며 대체 불가능한 원소로서 비료로 많이 이용되고 있다. 그러나 인 자원은 100년 이내에 고갈될 것으로 예상되고 있다. 슬러지 소각재는 인 함량이 높아 인 회수를 위한 대체 자원으로 알려져 있다. 그러나 소각재는 중금속과 인의 낮은 생물이용 가능성으로 인해 비료로 직접 사용할 수 없다. 염소 공여체를 이용한 열화학적 처리는 소각재의 중금속 함량을 낮추고 인의 생물이용 가능성을 높인다고 알려져 있다. 본 총설은 소각재의 중금속 감소와 생물이용 가능성 향상을 위한 열화학적 처리에 의한 최신회수 기술과 향후 인 회수를 위한 연구 전략을 세우기 위한 것이다. 그 결과  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$ 가 가장 효과적인 염소 공여체이며 반응온도( $<1000\text{ }^\circ\text{C}$ )가 중금속 감소에 가장 중요한 운전 요소였다. 중금속 제거율은 원소에 따라 다르다. 열화학적 슬러지 처리기술은 소각재에서 인 회수를 위한 상업적 응용이 곧 가능해지리라 사료되며 인 고갈에 의한 인류의 지속가능성 위기 극복에 큰 기여를 할 것이다. 향후 비용절감과 에너지 소비를 줄이는 환경 친화적 공정 개발이 필요하다.

**주제어** : 생물 이용 가능성, 중금속, 인 회수, 하수 슬러지 소각재, 열화학적 처리

**Abstract** : Phosphorus (P) is an essential and irreplaceable element for all living organisms, and it is widely used as a fertilizer. Unfortunately, it is estimated that phosphate reservoir is depleted within about 100 years. Sewage sludge ash (SSA) is an alternative resource for P recovery because of its high P content. However, SSA cannot be directly used as a fertilizer due to heavy metals in it and low P bioavailability. Thermochemical treatment with Cl donor is known to reduce heavy metal contents and increase P bioavailability of SSA. Literature review on thermochemical technologies of SSA for the reduction of heavy metals and bioavailability enhancement has been carried out to estimate the status of current P recovery technology and to develop strategic future research plan for P recovery. The review showed that  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  were the most effective Cl donors and reaction temperature ( $<1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) was the critical operation condition for the reduction. The removal efficiency depends on the species of heavy metals. Thermochemical technology of SSA for P recovery showed the possibility of commercial application in the near future to overcome the coming crisis of human sustainability by P depletion, but it needs cost effectiveness and more ecofriendly process to reduce energy consumption.

**Keywords** : Bioavailability, Heavy metals, Phosphorus recovery, Sewage sludge ash, Thermochemical treatment

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dongjin@hallym.ac.kr; Tel: +82-33-2482154; Fax: +82-33-2563420

doi: 10.7464/ksct.2018.24.2.087 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 1. 서론

인(Phosphorus, P)은 살아있는 모든 생물에게 없어서는 안 될 필수적인 원소로 핵산(DNA, RNA)을 구성하고 생물의 에너지 및 생화학적 대사에 이용된다[1-4]. 그리고 인은 다른 원소로 대체할 수 없는 특성을 지니고 있다. 또한 인은 칼륨, 질소와 함께 식물의 성장에 매우 중요한 요소 중 하나이며 인산염 형태로 비료로 공급된다. 인은 인광석을 통해서 얻어 지는데, 인광석은 미국, 모로코, 중국, 러시아 등 일부 국가에만 매장되어 있으며 채굴량 역시 같은 상황이다. Figure 1은 2010년 기준 국가별 인광석 생산량을 보여준다[5]. 일부 국가에서는 인의 수요가 증가함에 따라 향후 필요한 인광석의 양을 보호하기 위해 수출을 제한하고 있다[6]. 이에 따라 인광석 가격은 지속적으로 상승하고 있으나, 반면 그 품질은 갈수록 떨어지고 있는 실정이다.

인 생산량은 ‘static paradigm’에 의해 현시점에서 어느 지점까지 최대치에 도달하였다가 천천히 감소할 것으로 예상되는데 이를 ‘peak phosphorus’라 한다. Peak phosphorus의 계산은 인광석 매장량의 추정치를 기반으로 Global Phosphorus Research Initiative (GPRI)에 의해 계산되고. 그 결과에 따르면 인 생산량은 2033년 최대치를 기록하고 차츰 감소하기 시작하며(Figure 2) 경제적 가치가 있는 인광석의 매장량은 50-100년 이내에 고갈될 것으로 예상된다[7-8]. 이와 같이 인은 한정적이며, 다른 원소로 대체 불가능한 자원이기 때문에 인류의 지속적인 성장을 위해서는 인을 지속적 공급하기 위한 방안 마련이 절실하다.

한편 국가하수도정보시스템의 통계자료에 의하면 우리나라에서 발생하는 연간 하수 슬러지(sewage sludge) 양은 약 4백만 m<sup>3</sup>으로 매년 그 양이 증가하는 추세이다[9]. 하수 슬러지는 해양투기를 통해 처리하기도 하였으나 런던협약에 의해 해양투기가 금지되면서 최근에는 소각과 재활용 등 다른 방

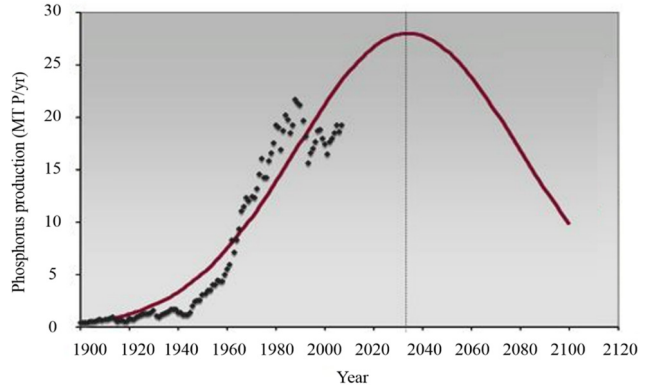


Figure 2. Peak of global phosphate rock production in 2033 based on peak phosphorus curve calculated in 2009 (adopted from [8]).

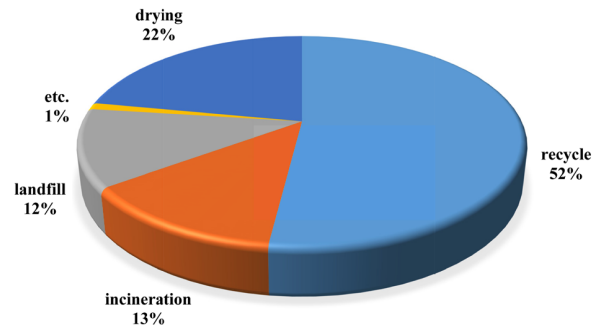


Figure 3. Sewage sludge occurrence and disposal in Korea based on year 2014.

법을 통해 처리하고 있으며 그 현황은 위의 Figure 3과 같다. 현재 국내에서 사용되는 재활용 방법으로는 크게 퇴비화와 에너지 회수 방법이 있다. 퇴비화는 탈수 슬러지에 통기 개량

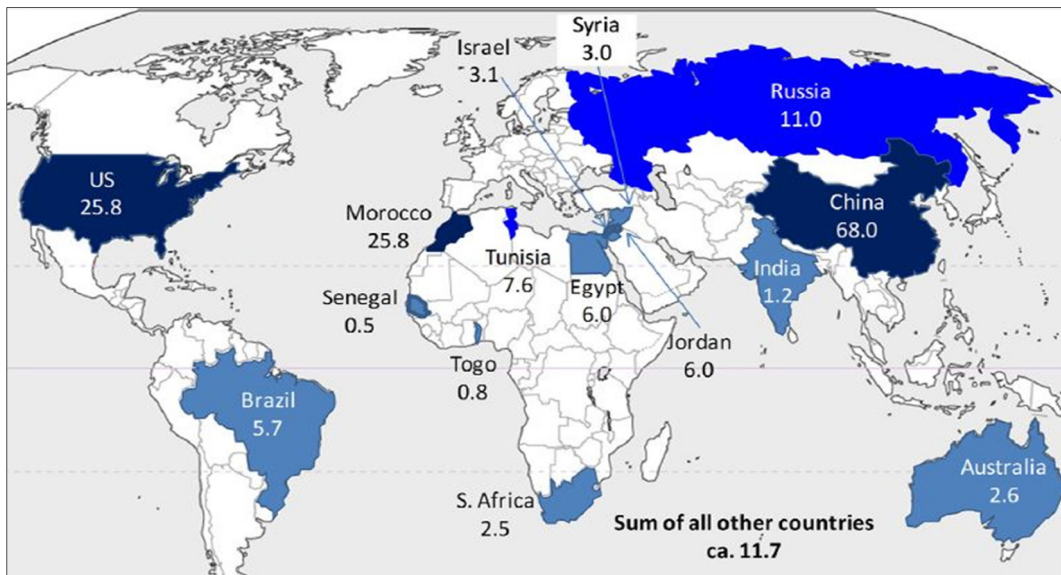


Figure 1. Global phosphate production in 2010 (Unit: million tons) (Adopted from [5]).

제를 혼합하여 발효시켜 안정화시키는 방법으로 녹농지에 퇴비로 주로 이용된다. 에너지 회수방법은 3,000~5,000 kcal kg<sup>-1</sup>의 발열량을 갖는 탈수 슬러지를 주로 발전 및 난방용 연료로 사용하는 방법이다. 하지만 이러한 방법들을 슬러지에 유해물질이 존재할 경우 퇴비화 후에도 유해물질이 잔류할 가능성이 높고, 연료로 이용할 경우에는 배가스로 유해물질이 배출될 우려가 높다.

하수 슬러지는 질량에 비해 부피가 크고 병원균 및 오염물질을 다량 포함하고 있어 적절한 처리 방법으로 소각을 많이 이용한다. 슬러지 단일 소각은 하수 슬러지의 질량과 부피를 크게 감소시키고 병원균 및 오염물질의 제거에도 효과적이다 [10]. 고온에서 소각한 하수 슬러지는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 등의 산화물을 포함하는데, 이는 Portland의 시멘트 구성과 거의 동일하며, 따라서 시멘트의 보조 재료로서 사용할 수 있다. 시멘트로 이용되는 경우 슬러지 소각재(Sewage sludge ash, SSA)의 중금속을 고정화할 수 있다[6,11-13]. 그러나 이 방법은 중금속이 완전히 제거되는 것이 아니라 시멘트에 희석되는 것이며 고정화 된다고 해도 완전하게 중금속의 이동(mobility)이 불가능하게 된 것이 아니기 때문에 장기적인 안정성 측면에서는 잠재적 위험성을 가진다. 따라서 궁극적으로 중금속을 처리하거나 회수하기 위해서는 많은 비용이 든다[14].

또한 하수 슬러지는 과잉으로 인을 함유한 잉여 슬러지와 인 제거를 위해 사용한 alum, FeCl<sub>3</sub> 등 응집제가 포함된 화학 슬러지가 혼합된 상태이다. 따라서 하수 슬러지를 소각한 SSA에는 인 함량이 10% 가량 되기 때문에 비료로써 사용을 고려할 수 있다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 비료로 사용하기 위해서는 중금속 함량 기준을 충족시켜야 하므로 이를 위한 추가적인 처리공정이 요구된다. SSA에서 중금속을 제거하기 위해서는 주로 습식화학적 처리 방법과 열화학적 처리 방법이 이용되고 있다.

습식화학적 방법은 산이나 알칼리를 이용하여 산성 또는 알칼리 조건에서 인 화합물과 중금속의 용해도 차이를 이용하여 중금속과 인을 분리하는 기술로써 sequential precipitation of phosphorus (SEPHOS), sequential elution of sewage sludge ash for aluminum and phosphorus recovery (SESAL-Phos) 공법 등이 있다. 이중 Petzet et al. [15]이 제안한 SESAL-Phos 방법은 화학적 인 분리를 위해 침전제로 알루미늄을 사용하는 폐수처리장에서 발생한 SSA에 적합하다[15,16].

열화학적 방법은 rotary kiln reactor 등을 이용하여 1,000 °C 정도의 고온에서 중금속을 염소와 반응시켜 휘발시켜 제거하고 인을 회수하는 방법이다. 본 논문에서는 SSA를 처리하여 인을 회수하는 방법 중 열화학적 처리방법의 기본 원리와 염소 공여체의 종류 및 다양한 운전변수가 SSA에서 중금속 제거에 미치는 영향에 대해 발표된 논문을 중심으로 이 기술의 특성과 개발 동향에 대하여 조사하였다. 또한 SSA의 열화학적 처리 시 인 화합물의 생물 이용가능성(bioavailability) 변화와 SSA를 비료로 재이용하기 위해 가장 효과적인 열화학적 처리방법과 효과를 문헌연구를 통해 도출하였다.

## 2. 열화학적 방법에 의한 하수 슬러지 소각재에서의 인 회수 기술 동향

### 2.1. SSA의 물리화학적 특성과 분석

SSA는 주로 짙은 갈색이나 회색을 띠며, 입자의 크기는 소각시스템 및 하수처리 공정에서 사용한 화학 첨가제에 따라 다양하게 분포한다[17]. SSA의 기본적인 원소 구성은 X-ray fluorescence spectrometer (XRF)를 이용하여 조사하며 주로 Si, K, Na, Fe, Mg, Ca, Al, P 등의 원소들로 구성된다[18]. 하수 슬러지를 alum, PAC와 같은 알루미늄계의 응집제로 처리했을 때는 다량의 Al이 투입되기 때문에 SSA에 상당한 양의 Al이 잔류하게 된다. 또한 슬러지를 소각하는 과정에서 산성가스를 제거하기 위해 석회를 사용하는데 이때 투입된 석회로 인해 Ca이 상당량 존재하기도 한다. XRF를 이용하여 분석한 국내에서 발생하는 SSA의 조성 예를 Table 1에 나타내었다.

열화학적 처리 전후 SSA 내에 함유된 중금속 및 원소 함량은 SSA에 HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF를 혼합액으로 처리 후 그 용액을 inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)나 inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)를 이용하여 분석할 수도 있다[1,19-21]. 열화학적 처리 전후 SSA의 결정구조는 XRD (X-ray diffractometer)를 통해 조사하고, 이를 통해 열화학적 처리를 통한 결정형 인 화합물의 변화를 비교할 수 있다[18,22,23]. 그러나 XRD의 경우 비정형의 인산염은 검출할 수 없다는 한계가 있다. 반면 Raman spectroscopy는 XRD가 가진 단점을 보완하여 인을 포함하는 광물질을 검출할 수 있기 때문에 많은 경우 XRD와 Raman을 같이 이용하여 조사한다[3,4]. 열화학적 처리를 진행하는 동안 물, HCl, 중금속 염화물의 분리 및 휘발에 대한 정보는 thermogravimetry/Differential thermal analysis (TG/DTA) 분석을 이용한다[11,12,24,25]. 열화학적 처리 전후 소각재의 형태학적 변화 및 반정량적인 분석은 scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS)를 이용할 수 있으며, 이때 EDS 분석은 정량 분석 보다는 구성원소의 비율을 결정하는데 주로 이용한다[1,26].

하수 슬러지 및 SSA 내에 포함된 인은 다양한 형태의 화합물로 존재한다. 식물이 SSA에 분포하는 인 화합물에서 인을 이용할 수 있는 가능성은 순차적인 화학 용출, 즉 화학 분획을 통해서 파악할 수 있다. 인의 화학 분획은 사용하는 인 용출 용매에 따라 NH<sub>4</sub>Cl-P, BD-P, NaOH-P, HCl-P, Res-P로 나눌 수 있다. NH<sub>4</sub>Cl-P, BD-P는 바로 이용 가능한 형태의 인으로 물에서 쉽게 용출된다. NaOH-P는 Al/Fe와 결합한 인을 나타내고, HCl-P는 Ca/Mg와 결합한 형태의 인을 의미한다. 마지막으로 Res-P는 Total-P에서 각 단계의 용출을 통해 분획된

**Table 1.** Chemical composition of SSA (by XRF)

Element	Na	Mg	Al	Ca	P	K	Fe
g kg <sup>-1</sup> SSA	0.4	15.2	86.2	91.5	86.2	21.3	58.7

**Table 2.** Protocols of BCR sequential extraction of sewage sludge ash

Step	Fraction	Components extracted
1	Acid soluble	Exchangeable and bound to carbonates
2	Reducible	Bound to Fe/Mn oxides
3	Oxidizable	Bound to organic matter and sulfides
4	Residual	Most occluded in the crystalline structures

모든 인의 함을 뺀 것으로, 이것은 매우 안정되게 결합된 인 화합물이며 반응(용출)성이 매우 낮은 인으로 볼 수 있다 [27-29]. 이와 같이 화학 분획을 통해서 열화학적 처리 전후로 인 화합물이 어떠한 화합물과 결합하고 있는지, 또 인의 생물 이용 가능성을 조사할 수 있다.

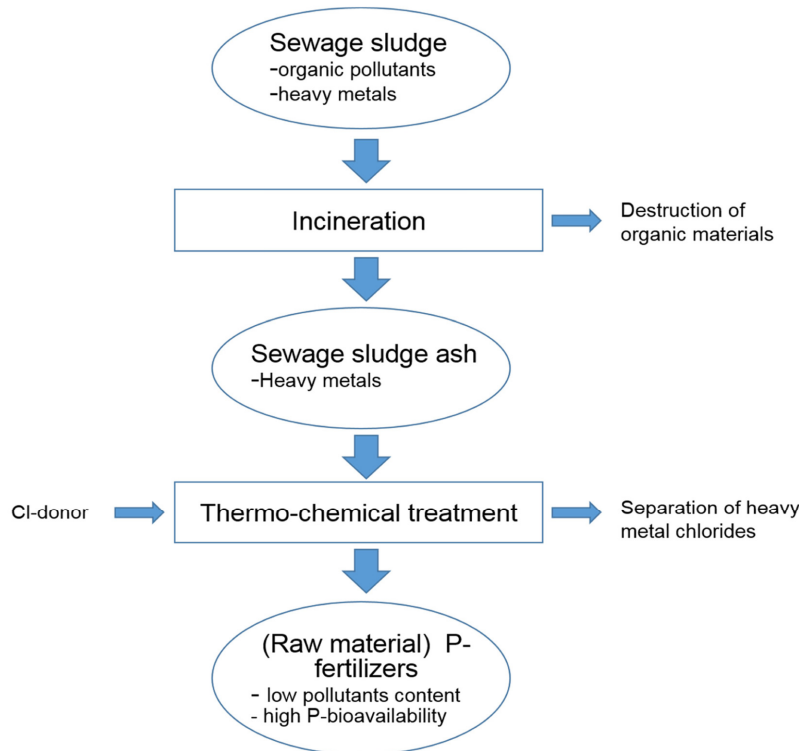
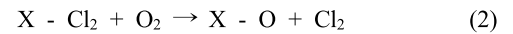
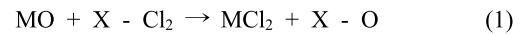
하수 슬러지 및 SSA에 포함되어 있는 중금속의 경우에도 마찬가지로 순차적인 용출을 통해 분획할 수 있으며, Table 2 는 community bureau of reference (BCR)의 순차적 용출 방법을 보여준다[1,10,30].

**2.2. SSA의 열화학적 처리 원리와 방법**

**2.2.1. SSA의 열화학적 처리 원리**

Figure 4는 하수 슬러지를 소각하고 남은 SSA에서 중금속을 제거하고 인을 회수하여 비료로 이용하는 과정에 대한 흐름도를 보여 준다. 하수 슬러지는 소각 과정에서 유기물은 거의 제거되고 잔류 SSA에는 인을 포함한 금속 원소와 더불어

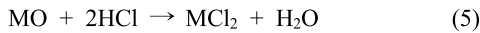
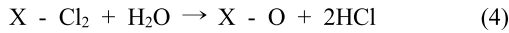
중금속이 주로 산화물 형태로 존재한다. 이러한 중금속 산화물은 대체로 끓는점이 높고 증기압이 낮아 기화를 통해 제거하기 어렵다. 이에 반해 중금속 염화물은 끓는점이 낮고 증기압이 높기 때문에 상대적으로 휘발이 잘 일어난다는 특징이 있다[18,31]. 이러한 점을 이용하여 염소 공여체를 SSA에 첨가한 뒤, 열화학적 처리를 진행하여 중금속을 염화물의 형태로 전환시켜 제거할 수 있다. 염소는 HCl이나 고체 염화물 (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 등)을 이용해 제공할 수 있다[21,32]. 산업적 공정에서는 기체보다 고체 형태의 염소 공여체가 다루기 쉽고 안전하기 때문에 고체 염화물을 주로 사용한다. 이러한 고체 염화물은 중금속 산화물과 직접 반응하거나, 물 혹은 산소와 반응하여 Cl<sub>2</sub> 및 HCl 과 같은 Cl 함유 가스를 방출한 뒤 중금속 산화물과 반응하는 두 가지 기작이 있다. 중금속의 염소화 반응식은 다음의 Equation (1)-(5)와 같다[1,32,33]. 두 번째 방법과 같이 간접적인 방법으로 중금속 염소화가 일어나는 경우 Cl<sub>2</sub>가 형성되는 첫 번째 단계가 두 번째 단계에 상당한 영향을 미친다. 만약 첫 번째 단계에서 Cl<sub>2</sub>가 충분히 형성되지 않거나 매우 느리게 형성될 경우 두 번째 단계 속도가 느려지고 중금속이 제대로 제거되지 못한다.



**Figure 4.** Conceptual process of thermochemical sewage sludge ash treatment for the recovery of phosphorus as a P-fertilizer.

**Table 3.** Antoine coefficients and vapor pressure of various chlorine donors

	A	B	C	Temperature range (°C)	Vapor pressure (mmHg)
MgCl <sub>2</sub>	7.13801	6696.775	161.05	778-1412	12.90
CaCl <sub>2</sub>	9.22	13570	273.15	836.85-1007.85	0.01
KCl	6.93314	5810.351	17.98	770.85-3196.85	8.52
NaCl	7.96318	8432.235	194.07	800.75-1465.05	3.92



이때 사용된 염소 공여체의 종류에 따라 끓는점 및 증기압에 차이가 나게 되는데 이때 특정온도에서 염소 공여체의 증기압이 중금속 제거에 어떠한 영향을 미치는지 조사하기 위해 대표적으로 사용되는 MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaCl, KCl의 증기압을 Antoine 식에 따라 산정해서 비교하였고, 이를 Table 3에 나타내었다[34].

$$\log_{10}P = A - \frac{B}{T - C} \quad (6)$$

계산 결과 950 °C의 온도에서 MgCl<sub>2</sub>의 증기압이 가장 높았고, 반면 CaCl<sub>2</sub>는 가장 낮은 증기압을 나타냈다. (단, AlCl<sub>3</sub>는 끓는점이 180 °C로 매우 낮기 때문에 따로 명시하지 않았다.) 염소 공여체 중 MgCl<sub>2</sub>와 CaCl<sub>2</sub>는 다른 염소 공여체에 비해 중금속 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이를 통해 CaCl<sub>2</sub>는 증기압이 낮지만 중금속을 효과적으로 제거한다는 것을 알 수 있다. 즉 염소 공여체의 증기압은 중금속 제거에 직접적인 영향을 주는 인자는 아닌 것으로 사료된다.

### 2.2.2. SSA의 열역학적 평형계산

SSA의 열화학적 처리 동안 열화학적 평형은 HSC Chemistry, FactSage 5.3.1, ChemSheet 1.5 등의 소프트웨어를 이용하여

계산한다[22,35]. FactSage 5.3.1의 데이터베이스는 4,400여 개의 화합물의 열화학적 데이터를 포함하고 있기 때문에 일반적으로 계산된 결과는 실험결과와 거의 일치하는 것으로 보여진다[35]. 열역학적 계산결과를 실험결과와 비교해보면 As, Cr, Ni 등의 경우 제거율이 낮거나 거의 제거되지 않고, Cd, Pb, Zn 원소는 거의 다 제거되는 것으로 대체로 잘 일치한다. 그러나 조건에 따라 계산 결과와 실험 결과가 일치하지 않을 수 있고, 특히 Cu의 경우 두 결과의 차이가 상당한 것으로 나타났다. 이러한 차이가 발생하는 이유는 첫째, database의 한계로 열역학적 계산은 모든 중금속 화합물과 다른 금속의 상호작용을 고려하지 않기 때문이고, 둘째, 분석적인 오차가 존재하기 때문이며, 마지막으로 열역학적 평형 모델링은 실험에 적용된 초기 조건을 요구하고, 중금속 휘발에 영향을 줄 수 있는 부수적인 변수는 무시하기 때문에 실제 값과의 차이가 발생할 수 있다고 보고되었다[36].

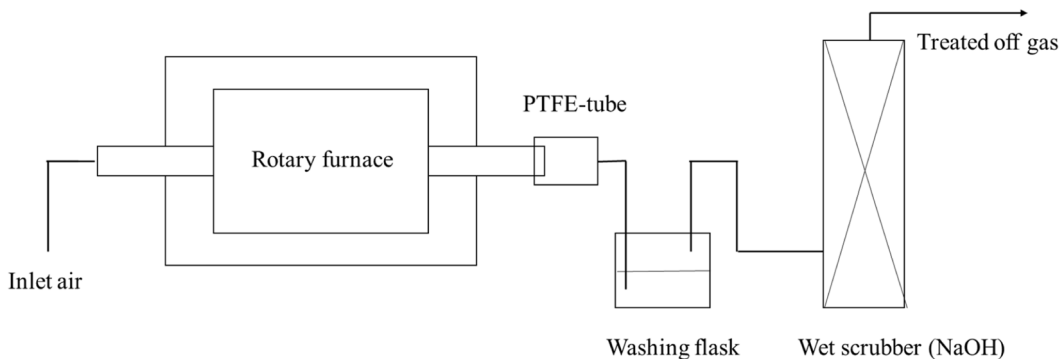
### 2.2.3. SSA의 열화학적 처리 공정

하수 슬러지는 다량의 유기물을 포함하며 슬러지 소각 단계에서 거의 대부분의 유기물은 제거된다. 소각 후 평균적으로 14-25%의 인(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 기준)이 SSA에 농축되지만 여전히 다량의 중금속이 잔류하게 된다[1,22]. 이는 대개 비료 기준치를 초과하고, 또한 SSA 내에 존재하는 인 화합물은 생물 이용 가능성이 낮기 때문에 바로 비료로 사용하기에 어려움이 있다[37]. 이러한 두 가지 문제점을 해결하기 위해 SSA에 염소 공여체를 혼합한 상태로 열화학적 처리를 하여 중금속을 제거하고 인을 생물 이용 가능성이 높은 화합물 형태로 전환시킨다. SSA의 열화학적 처리는 주로 rotary furnace를 이용한다. 열화학적 처리 중 발생한 중금속 염화물은 기화되어 반응기에서 배출되면서 냉각되어 응축되고, 물에 의한 세척과 스크러버를 차례로 통과하면서 처리된다. 이때 기체 세척 단계에서는 주로 중금속을 포집하고 스크러버에서는 발생된 HCl과 SO<sub>2</sub>를 제거한다. 이에 대한 개략적인 공정도는 Figure 5에 나타내었다.

## 2.3. SSA의 열화학적 처리 결과 및 고찰

### 2.3.1. SSA의 열화학적 처리 운전 변수

열화학적 처리 공정을 통해 중금속을 제거하는데 있어 영



**Figure 5.** Schematic diagram of experimental set-up of the thermochemical SSA treatment.

향을 미치는 주요 운전 변수는 반응온도와 시간, 염소 공여체의 종류와 첨가량이 있고 그에 대한 연구결과는 다음과 같다.

(1) 열화학적 처리 온도와 시간

Adam et al. [22]은 반응온도가 SSA의 중금속 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 750, 800, 900 및 1,000 °C에서 60분간 실험을 진행한 뒤 중금속의 제거율을 비교한 결과 온도의 증가에 따라 중금속의 제거율은 증가하였고, 특히 휘발성이 중간인 Cu, Zn과 같은 원소는 온도에 따른 영향을 크게 받는다고 보고하였다. 즉, 반응 온도가 높을수록 중금속 제거에는 효과적이거나 에너지 비용이나 반응기 재질의 안정성이 문제가 되고 또한 제거 대상 중금속에 따라 최적 반응 온도는 달라질 수 있다. 중금속 종류별 적정 온도는 아래에서 다시 검토하였다.

Adam et al. [38]은 염소 공여체를 공급한 조건에서 실험하였는데, 이때 시간에 의한 영향은 거의 없는 것으로 보고하였다. Liu et al. [36]은 반응시간에 따른 SSA의 중금속 제거율을 조사하였으며 염소 공여체 없이 900과 1,000 °C에서 60, 90, 120, 180, 240, 300분 동안 처리한 결과 반응시간에 따라 중금속의 제거율은 약간 증가하는 경향을 보이거나 그 차이가 크지는 않았다. 즉, 중금속 제거를 위한 열화학적 반응은 1시간으로 충분하였다.

(2) 염소 공여체의 종류와 첨가량

중금속 제거를 위해 사용되는 염소 공여체는 유기계와 무기계로 구분할 수 있고, 유기계 염소 공여체로는 주로 PVC, 무기계 염소 공여체로는 주로 알칼리 금속과 결합한 형태의 염화물이 있다[25]. 대표적인 무기계 염소 공여체는 MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>가 있고 그 외에도 NaCl, KCl, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> 등이 있다. Li et al. [1]은 1,100 °C에서 염소 공여체를 첨가하지 않는 경우와 MgCl<sub>2</sub>를 첨가해서 열처리를 진행한 경우 중금속의 잔류 비율 변화를 조사한 결과 염소 공여체가 없는 경우 대부분 중금속의 잔류 비율이 80%가 넘는다고(즉, 제거율이 20% 이하) 보고하였다. 반면 MgCl<sub>2</sub>를 첨가하여 열처리하였을 때는 잔류 비율이 훨씬 감소하는 경향을 나타낸다. 특히 Cr, Ni, Cd는 염소 공여체의 첨가량이 증가함에 따라 잔류 비율이 더욱 감소하였다. 각 원소마다 가장 효과적인 염소 공여체의 종류는 차이가 있으나, 공통적으로 MgCl<sub>2</sub>와 CaCl<sub>2</sub>를 사용했을 때 대부분의 원소에서 가장 효과적인 제거가 이루어졌다. NaCl 및 KCl의 경우는 일부 중금속의 제거에 있어서는 오히려 역효과를 보였는데 이는 NaCl의 경우 자체의 증기압이 높아 중금속과 반응하기 전에 휘발되기 때문에 중금속의 제거 효율이 낮아진다고 하였다[11]. 그러나 앞서 Antoine equation에 따라 계산한 결과 염소 공여체의 증기압이 중금속 제거에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었으며, 따라서 아직 정확한 원인은 알려지지 않았다. KCl의 경우 일부 pellet 내부에 액체 형태로 남게 되는데 이는 염소화 반응에 참여할 수 없을 뿐만 아니라 휘발을 방해하기 때문에 중금속 제거에 낮은 효율을 보인다[20].

염소 공여체의 투입량이 중금속 제거에 미치는 영향을 조사한 결과 투입량이 증가함에 따라 일부 원소(As, Ni, Cr)를 제외한 대부분의 중금속 제거율은 증가하는 경향을 보인다. 그러나 특정한 염소 공여체에 따라 일부 원소에서는 첨가량이 증가했을 때 오히려 중금속 제거율이 감소하는 것으로 나타났다[12]. 그러나 보편적인 경향은 대개 일정 투입량까지는 제거가 증가하다가 그 이상이 되었을 때 제거율에 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다[39,40].

2.3.2. SSA의 열화학적 처리에 따른 중금속 제거 특성

앞에서 언급한 것과 같이 중금속은 다양한 변수 조건에 의해 제거율에 차이를 보이고, 원소마다 제거되는 경향이 모두 다르게 나타난다. 다음에서는 중금속 별로 열화학적 처리에서의 제거 특성을 나타내었다. 이때 중금속 제거율은 다음 Equation (7)과 같이 구할 수 있다.

$$\psi = \frac{(c1 \times m1 - c2 \times m2)}{c1 \times m1} \times 100\% \quad (7)$$

Figure 6은 국내 P시에서 발생된 하수 슬러지 소각재에 여러 종류의 염소 공여체를 투입하여 열화학적 처리하였을 때의 중금속 제거율을 보여 준다[41]. 중금속 농도에 따라서 차이가 있겠지만 제거율은 염소 공여체의 종류와 중금속에 따라 서로 다른 결과를 보였다. 그러나 대체적으로 염소 공여체로 CaCl<sub>2</sub>나 MgCl<sub>2</sub>를 이용한 경우 제거율이 높게 나타났고, Pb, Cd, Zn의 순으로 제거율이 높게 나타났다. 자세한 중금속 별 제거율에 대한 결과는 아래와 같다.

1,100 °C에서 SSA를 처리할 때 염소 공여체로 MgCl<sub>2</sub>를 투입하고 이의 표면 형태 변화를 SEM으로 조사하면, 먼저 MgCl<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우, SSA의 공극이 사라지면서 전체적으로 표면이 매끄러워져 SSA가 녹아 액화된 것 같은 형태를 보였다[35,42]. 이러한 현상은 중금속의 휘발을 제한하여 중금속 제거에 부정적인 영향을 미친다. 반면에 MgCl<sub>2</sub>를 첨가했

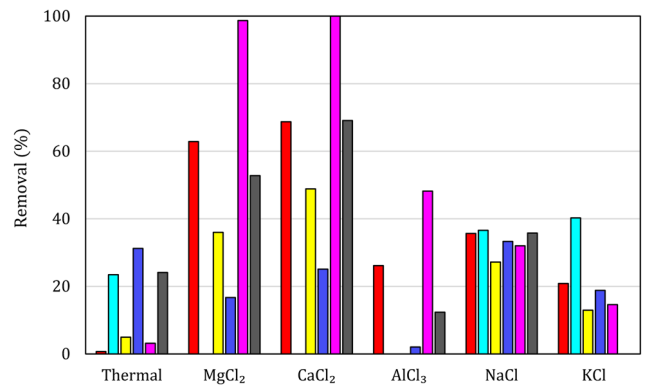


Figure 6. Heavy metal removal according to various Cl-donors (■: Cd, ■: Cr, ■: Cu, ■: Ni, ■: Pb, ■: Zn) (Adopted from [41]).

을 때 입자의 표면에서 녹거나 유리화된 것 같은 형태의 물질이 사라지고 표면이 각지게 변화하는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 입자 사이에 많은 표면이 존재하는 것은 중금속 제거에 있어서 긍정적인 영향을 준다고 보고되었다[35,36]. 따라서 염소 공여체가 투입되는 경우 SSA의 액화 및 유리화를 막아 중금속 염화물의 배출을 용이하게 하여 중금속 제거에 효과가 있는 것으로 판단된다.

#### (1) Pb, Cd

Pb와 Cd는 다른 중금속에 비해 휘발성이 높아 낮은 온도에서도 쉽게 휘발된다. Pb는 열역학적 계산에 따르면 염소 공여체 투입 없이 850 °C 이상에서 PbO로 완전히 제거될 수 있고, Cl이 존재할 경우 PbCl<sub>4</sub> 형태로 제거된다. 이는 다음과 같은 반응식으로 진행된다[36]:



또한 Pb는 SiO<sub>2</sub>와 결합하여 silicate를 형성할 수 있고 이는 Pb의 제거율을 낮추는 원인이 될 수 있다[37]. 열역학적으로 Pb의 제거율은 계산상으로 거의 100% 제거될 것으로 예상되나, 실제실험 결과에서는 900 °C, 1000 °C에서 각각 77%, 92%로 나타났다[35]. 이를 통해 Pb는 반응온도의 영향을 많이 받는 것을 알 수 있으나 계산과 실험결과의 차이에 대한 원인은 아직 명확히 알려져 있지 않다.

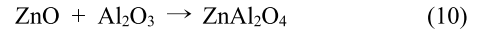
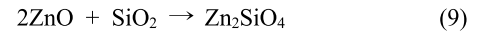
Cd는 다른 중금속에 비해 Cl에 강한 영향을 받는다. 주로 기체인 CdCl<sub>2</sub>로 제거되며, 계산 및 실험결과에서 모두 90% 이상 제거되는 것으로 나타났다[35,43]. Cd는 Pb와 같이 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 silicate, aluminate 형태로 결합할 수 있는데, 이는 열역학적으로 매우 안정한 형태로 존재한다. 그러나 이들 모두 염소 공여체가 존재할 때 염화물로 전환되어 제거될 수 있다[38].

#### (2) Cu, Zn

Cu, Zn은 중간 정도의 휘발성을 갖는 중금속으로 Pb, Cd보다 비교적 낮은 제거율을 나타낸다. Cu의 제거는 염소화되는 양에 따라 제거율에 상당한 차이를 보이며 (CuCl)<sub>3</sub> 및 CuCl로 휘발되어 제거된다[37]. 이들은 온도에 따라 차지하는 분율이 달라지기 때문에 Cu의 제거에 있어서 온도는 중요한 변수이다. 실제로 Cu의 제거율은 900 °C, 1000 °C에서 각각 54%, 80%로 온도에 의한 영향을 상당히 많이 받는 것을 확인할 수 있다. 또한 Cu는 염화물의 확산속도에 의해 제거율이 제한된다. 때문에 다른 중금속들 보다 반응시간에 따른 영향을 크게 받아 최대 휘발되기 위해서는 긴 반응시간이 요구된다[11,12,39]. Nowak et al. [39]은 850 °C에서 10분, 30분 동안 열화학적 처리한 후 Cu의 제거율을 비교하였고, 그 결과 28%에서 69%로 제거율이 상당히 증가하는 것을 확인하였다.

Zn은 소각재에서 주로 ZnO로 존재하는데, 이는 열화학적

처리를 하는 동안 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 반응하여 silicate, aluminate 형태의 안정한 화합물을 형성하며 그 반응은 Equation (9) - (10)과 같다.

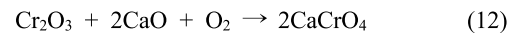
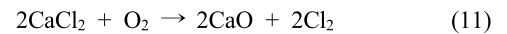


이러한 화합물은 매우 안정한 형태로 남아있기 때문에 Zn의 휘발을 방해하고 낮은 제거효율을 야기한다[36]. 그러나 Zn은 Cl의 이용 가능성에 따라 영향을 많이 받기 때문에 전반적으로 Cl이 이용이 가능하다면 silicate 및 aluminate 형태의 화합물에서 ZnCl<sub>2</sub>로 전환될 수 있다[37].

#### (3) Ni, Cr

Ni, Cr은 휘발성이 매우 낮은 중금속에 속한다. 이들은 고온의 열화학적 처리에서 다른 중금속에 비해 현저히 제거율이 낮은 것으로 나타난다. Ni은 1100 °C 이하에서 거의 제거되지 않고, 특히 MgCl<sub>2</sub>에 의한 영향을 많이 받는다. SSA에 MgCl<sub>2</sub>를 첨가하여 열화학적 처리할 때, 처리 전 SSA에 포함된 AlPO<sub>4</sub>가 분해되어 Al 산화물이 형성되고 이는 Mg와 결합하여 안정된 형태인 spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)을 형성한다. 이때 MgCl<sub>2</sub>를 많이 첨가할수록 spinel이 다량으로 형성되고[22], Ni은 spinel과 쉽게 결합하기 때문에 MgCl<sub>2</sub>를 사용했을 때 제거효율이 오히려 낮아지는 경향을 보인다[1,11,12].

Cr도 마찬가지로 염소 공여체에 따른 영향을 받으며, 염소 공여체 중에 NaCl은 비교적 낮은 온도에서도 Cr의 휘발을 증진시킨다. 반면 MgCl<sub>2</sub>와 CaCl<sub>2</sub>를 이용했을 때 형성되는 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등은 염소 공여체의 금속과 결합하여 안정한 형태로 존재하기 때문에 Cr의 제거율이 낮아지게 된다[11,12]. 특히 CaCl<sub>2</sub>를 첨가했을 때 Equation (11) - (12)와 같이 CaO가 형성되어 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응할 수 있다[40,44].



열역학적 계산을 통한 Cr의 제거는 900 °C, 1000 °C에서 모두 거의 제거되지 않는 것으로 나타나며 실제 실험에서는 각각 13%, 5% 제거되어 비슷한 결과를 보였다[35].

### 2.4. SSA의 열화학적 처리에 따른 인의 생물 이용 가능성 평가

SSA 열화학적 처리 전후의 생물 이용 가능성은 Directive 77/535/EEC method 3.1.3에 따라 2% citric acid를 이용한 용해도에 따라 평가하였다. 먼저 L/S (liquid (mL)/solid (g)) 비를 100으로 하여 35-40 rpm으로 30분간 교반한 뒤 즉시 여과하여 상등액의 인 함량을 측정하여 고형물로 투입된 인 대비

**Table 4.** Bioavailability of P compounds by 2% citric acid

	P <sub>cit</sub> (%)
AlPO <sub>4</sub>	0
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	55
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	96

용해된 인의 양으로부터 생물 이용 가능성을 구한다. Table 4에는 SSA 처리 전후 citric acid에 대한 중요한 몇 종류의 인 화합물 용해도를 나타내었다. 각 화합물의 용해도를 비교해보면 AlPO<sub>4</sub>는 매우 낮은 용해도를 보이는 반면 chlorapatite (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl), farringtonite (Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)는 높은 용해도를 갖는다. 특히 farringtonite의 경우 매우 높은 용해도를 보이며, 이를 통해 MgCl<sub>2</sub>를 투입하여 열화학적 처리하였을 때 생물 이용 가능성이 상당히 높아지는 것을 확인할 수 있다[24].

문헌에 알려진 바에 의하면 2% citric acid에 대한 처리 전 소각재의 용해도는 대체로 25-40이지만 처리 후에 소각재의 용해도는 상당히 증가하는 것으로 보고되었다[24,38]. 또한 생물 이용 가능성 변화는 사용된 염소 공여체에 따라 큰 차이를 보인다고 하였다. 이는 열화학적 처리 동안 새로운 인 화합물이 생성되고, 이 화합물의 2% citric acid에 대한 용해도가 다르기 때문에 나타나는 것이다. 인 화합물의 결정구조 변화는 XRD 및 Raman spectroscopy를 이용하여 분석할 수 있다[3,4,22]. Jeon and Kim [43]의 연구 결과에 따르면 열화학적 처리하기 이전의 SSA는 46% 정도의 생물 이용 가능성을 보여주었고 염소 공여체 없이 열처리만 한 경우는 오히려 조금 낮아져서 44% 가량의 생물 이용 가능성을 보여주었다. SSA의 생물 이용 가능성은 열화학적 처리에 사용된 염소 공여체에 따라 매우 달랐다(Figure 7). MgCl<sub>2</sub>의 경우 70% 가량의 생물 이용 가능성으로 보여 가장 높은 값을 보였고, 그 다음으로 CaCl<sub>2</sub> 64% 정도의 생물 이용 가능성을 나타내었다. 다른 염소 공여체는 원 SSA와 비슷하거나 오히려 낮은 값을 보였다.

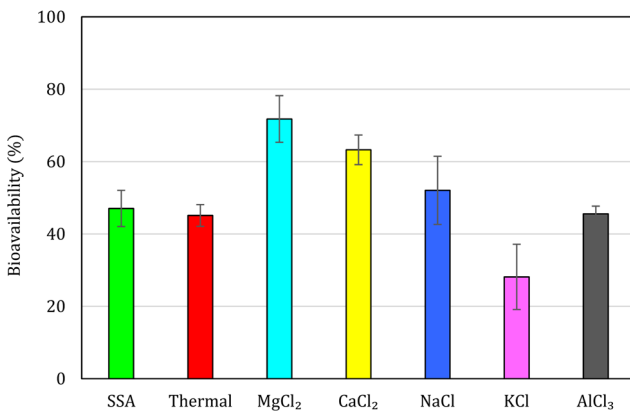
Alum을 이용하여 응집시킨 슬러지에서 얻은 SSA에서 인은 주로 AlPO<sub>4</sub>의 형태로 존재한다. SSA를 염소를 첨가하지

않고 열처리했을 때 AlPO<sub>4</sub>의 intensity가 상당히 감소하여 거의 검출되지 않았다[42]. 다음으로 염소 공여체를 첨가하여 열화학적 처리한 후 인 화합물의 구조 변화를 보면, 마찬가지로 AlPO<sub>4</sub>로 존재하던 것이 거의 사라지고 염소 공여체로 사용된 금속과 결합한 형태의 인 화합물이 검출된다. Peplinski et al. [23]은 CaCl<sub>2</sub>를 첨가하여 350 - 1050 °C에서 열화학적 처리를 진행하였고 온도에 따른 결정구조의 변화를 고찰하였다. 그 결과 Ca와 결합한 형태의 화합물이 주로 형성되었고, 처리 전 SSA에 주로 존재하던 AlPO<sub>4</sub>의 경우 800 °C 이상의 온도에서 점차 감소하는 것을 확인하였다. Whitlockite (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)는 600 °C까지 존재하다가 그 이상의 온도에서는 없어지고, Chlorspodiosite (Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl)는 500 °C에서 형성되기 시작하는 것으로 나타났다. 이는 CaCl<sub>2</sub>와 whitlockite가 반응하여 생성된 것으로 추정되며, whitlockite, chlorspodiosite는 750 °C 이상의 온도에서 검출되지 않고 대신 chlorapatite가 형성되어 1050 °C까지 존재하는 것을 확인할 수 있다[23].

Adam et al. [22]은 염소 공여체로 MgCl<sub>2</sub>를 첨가하여 450 - 1050 °C까지 열화학적 처리한 뒤에 생성된 결정구조의 변화를 조사하였다. 온도에 따른 결정구조의 변화를 보면 Mg와 결합한 형태의 화합물이 검출된 것을 확인하였다. AlPO<sub>4</sub>의 경우 앞의 결과와 마찬가지로 고온에서 사라진 후 검출되지 않았다. 또한 SSA에 상당량의 Ca가 존재할 경우 본 결과와 같이 Ca-P 형태의 화합물이 여전히 검출될 수 있다. Mg-P 형태의 화합물은 750 °C에서 farringtonite로 검출되기 시작하고, 1000 °C 부근에서 사라지는 듯한 양상을 나타낸다. 또한 이때 Ca와 Mg, 그리고 인이 모두 결합한 형태인 stanfieldite (Ca<sub>4</sub>Mg<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)가 850 °C 이상의 고온에서 검출되기 시작한다. 이들에 대한 결과는 Figure 8에 보인 바와 같이 실제 SSA를 대상으로 열화학적 처리 실험을 수행했을 때의 XRD 결과와 거의 일치하는 것으로 나타났다[41]. 이와 같이 XRD를 통해 검출된 인 화합물들은 Raman spectroscopy를 통해서도 검출되며, chlorspodiosite는 958 cm<sup>-1</sup>, chlorapatite는 960 cm<sup>-1</sup>, farringtonite는 966, 970, 982 cm<sup>-1</sup>의 파장에서 나타난다[3,4].

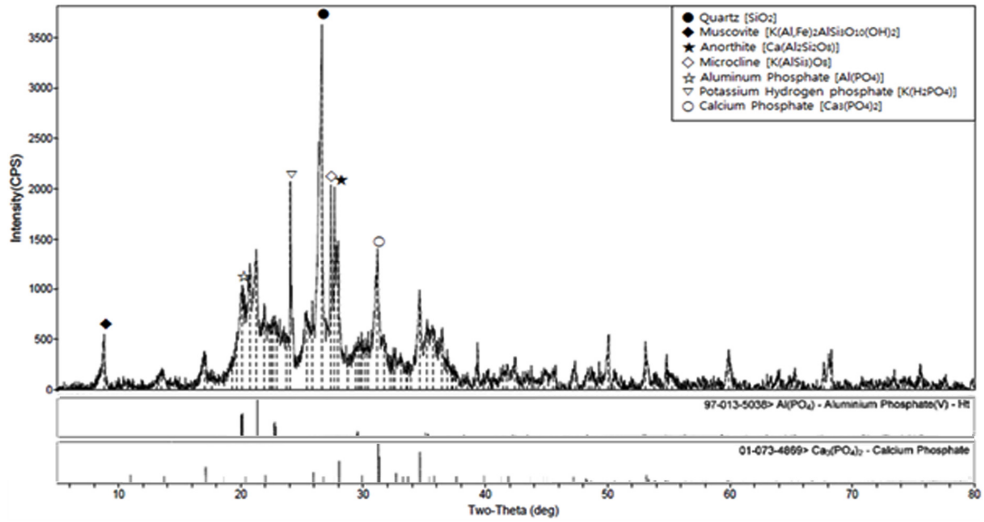
**2.5. 열화학 처리된 SSA의 순차적 화학 분획**

인 화합물의 생물 이용 가능성은 순차적 화학 용출(분획)을 통해서도 확인할 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 인의 화학 분획은 사용하는 인 용출 용매에 따라 여러가지로 나눌 수 있지만 본 연구에서는 NH<sub>4</sub>Cl-P, BD-P, NaOH-P, HCl-P, Res-P로 분류하였다. 여기서 NH<sub>4</sub>Cl-P, BD-P는 수용성으로 바로 이용 가능하며, NaOH-P는 Al/Fe와 결합한 인, HCl-P는 Ca/Mg와 결합한 형태의 인이다. Res-P는 앞의 것을 제외한 매우 안정되게 결합된 인 화합물이며 반응(용출)성이 매우 낮은 인이다. Jeon and Kim [41]의 연구결과에 따르면 CaCl<sub>2</sub>나 MgCl<sub>2</sub>로 열화학적 처리한 경우 Al-P가 감소하고 Ca/Mg-P 비율이 증가하고 있음을 확인할 수 있다(Figure 9). 즉, 열화학적 처리를 통해서 생물 이용 가능성이 낮은 Al-P가 생물 이용 가능성이 높은 Ca/Mg-P로 전환됨에 의해서 인의 생물 이용 가능성이 증가한 것이다.

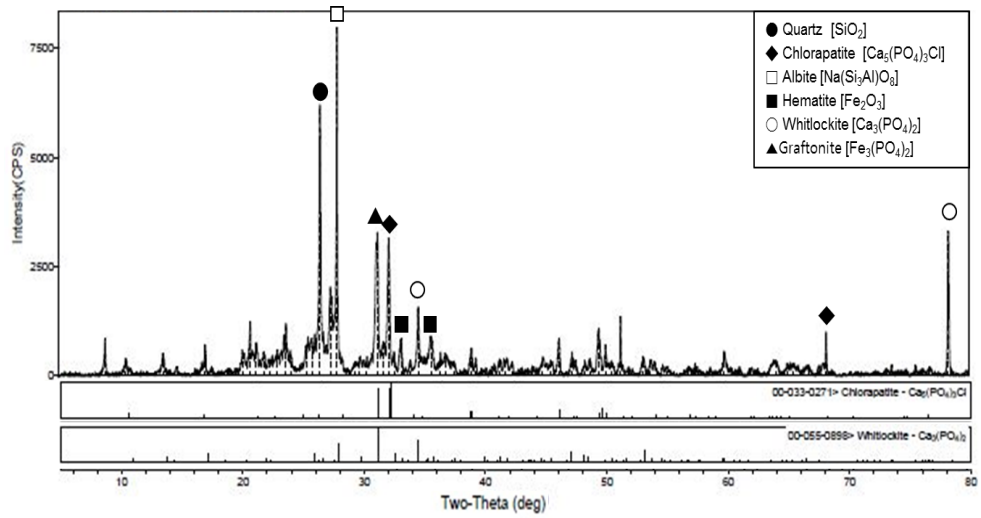


**Figure 7.** Bioavailability of P in the SSA before and after the thermochemical treatment. (Adopted from [41]).

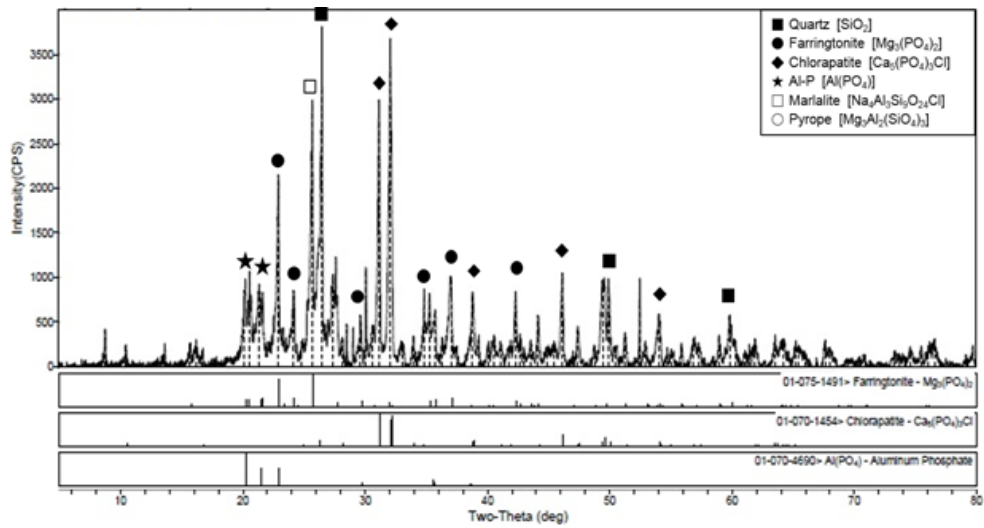




(A)

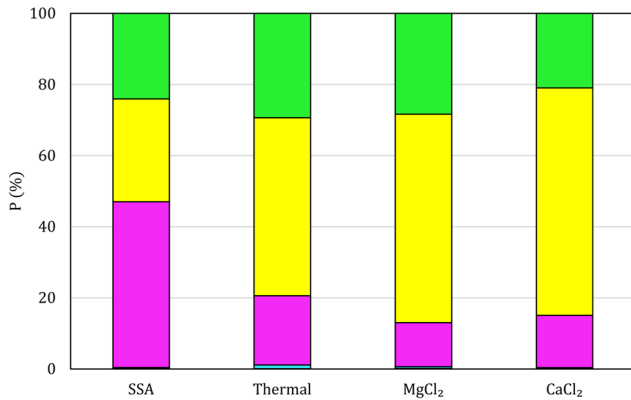


(B)



(C)

**Figure 8.** Crystalline structure of the raw SSA (A) and the crystalline structures of the SSA after the thermochemical treatment with  $\text{CaCl}_2$  (B) and  $\text{MgCl}_2$  (C). (Adopted from [41]).



**Figure 9.** Chemical fractionation of P from SSA before and after the thermochemical treatment with Cl-donors. (■: WSP, ■: Fe-P, ■: Al-P, ■: Ca/Mg-P, ■: Residual) (Adopted from [41]).

## 2.6. SSA의 열화학적 처리기술 발전 방향 및 전망

앞에서 서술한 바와 같이 SSA를 열화학적 처리를 통해 비료로 이용 가능한 인을 회수할 수 있다. SSA의 열화학적 처리기술에 대해서는 효과적인 염소 공여체와 SSA kg 당 투입되는 염소 공여체의 양을 얼마나 줄일 수 있는지도 상용화의 중요한 관건이 된다. 또한 슬러지 소각 단계에서 중금속을 소각재와 분리하는 방법과 생물 이용 가능성을 높이기 위해 소각 단계에서 Ca나 Mg를 투입하여 추가적인 열에너지 소비를 줄이는 방법 등에 대한 연구가 요구된다.

그러나 여기에서 간과할 수 없는 것은 이 기술의 경제성 또는 다른 기술이나 인광석에 대해 가격 측면에서 경쟁력이 있어야 한다는 점이다. 아직까지 SSA의 실험은 대부분 실험실 규모에 그치고 있으며 이러한 점을 고려한 연구결과는 아직 발표되지 않아서 향후 이에 대한 검토가 필요하다. 또 다른 관점은 이 기술이 환경친화적이어야 한다는 것이다. 1000 °C 정도의 높은 온도를 유지하기 위한 에너지, 염소 공여체 투입량과 배출되는 염화 중금속 기체의 분리 또는 처리 기술을 포함한 전체 인 회수 과정에 대한 환경친화성에 대한 세밀한 검토가 필요하다.

## 3. 결론

열화학적 처리를 통해 하수 슬러지 소각재(SSA)로부터 인을 회수하는 기술 중에서 특히 SSA에 함유된 중금속 제거와 인의 생물 이용 가능성을 향상시키는 기술 현황 및 동향에 대해 조사하였다. SSA의 열화학적 처리에서 처리 온도와 염소 공여체의 종류가 인 회수에 영향이 큰 것으로 나타났다. 또한 열화학적 처리시 인 화합물의 변화와 인 화합물에 대한 생물 이용 가능성을 평가한 결과 가장 효율적인 염소 공여체는 MgCl<sub>2</sub>와 CaCl<sub>2</sub>였으며 중금속 제거 및 생물 이용 가능성 향상 측면에서 높은 효율을 보였다. 따라서 염소 공여에 의한 열화학적 처리는 SSA로부터 인을 회수하는데 적절한 방법의 하나인 것으로 판단된다. 앞으로 처리 비용면에서 경쟁력 있

고 환경친화적인 기술개발이 요구되며 이는 향후 인광석 고갈에 대비하여 인의 재활용에 폭넓게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

## 감사

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No. 2015R1D1A1A01060589)과 환경부 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성 사업의 지원을 받아 수행되었습니다(YL-WE-17-001).

## Nomenclature

X-Cl <sub>2</sub>	: Chlorine donor
X-O	: Metal oxide from chlorine donor
MCl <sub>2</sub>	: Chlorinated heavy metal
MO	: Heavy metal oxides
ψ	: Heavy metal removal [%]
c <sub>1</sub>	: Content of heavy metal before treatment [mg/kg]
m <sub>1</sub>	: SSA mass before treatment [kg]
c <sub>2</sub>	: Content of heavy metal after treatment [mg/kg]
m <sub>2</sub>	: SSA mass after treatment [kg]
log <sub>10</sub> P	: Vapor pressure in log <sub>10</sub> scale [mmHg]
A, B, C	: Antoine coefficients
T	: Temperature [°C]

## References

- Li, R., Zhao, W., Li, Y., Wang, W., and Zhu, Z., "Heavy Metal Removal and Speciation Transformation through the Calcination Treatment of Phosphorus-Enriched Sewage Sludge Ash," *J. Hazard. Mater.*, **283**, 423-431 (2015).
- Vogel, C., and Adam, C., "Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Gaseous Hydrochloric Acid," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7445-7450 (2011).
- Vogel, C., Adam, C., and McNaughton, D., "Determination of Phosphate Phases in Sewage Sludge Ash-Based Fertilizers by Raman Microspectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, **67**, 1101-1105 (2013a).
- Vogel, C., Adam, C., Sekine, R., Schiller, T., and Lipiec, E., "Determination of Phosphorus Fertilizer Soil Reaction for Raman and Synchrotron Infrared Microspectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, **67**, 1165-1170 (2013b).
- US Geological Survey Mineral Commodity Summaries: Global Phosphate Production in 2010 (2012).
- Donatello, S., and Cheeseman, C. R., "Recycling and Recovery Routes for Incinerated Sewage Sludge Ash (ISSA): A Review," *Waste Manage.*, **33**, 2328-2340 (2013).
- Copper, J., Lombardi, R., Boardman, D., and Marquet, C. C., "The Future Distribution and Production of Global Phosphate

- Rock Reserves,” *Resour. Conserv. Recycl.*, **57**, 78-86 (2011).
8. Ridder M. D., Jong S. D., Polchar J., and Ligemann S., Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market, De Swart B.V., Netherlands. 22-26 (2012).
  9. Sewage Information System of Korea, Occurrence and disposal status of sewage sludge. <https://www.hasudoinfo.or.kr/stat/statView.do?year=2014&page=07> (June 23, 2016).
  10. Liu, Z., Qian, G., Sun, Y., Xu, R., Zhou, J., and Xu, Y., “Speciation Evolutions of Heavy Metals during the Sewage Sludge Incineration in A Laboratory Scale Incinerator,” *Energy Fuels*, **24**, 2470-2478 (2010).
  11. Nowak, B., Rocha, S. F., Aschenbrenner, P., Rechberger, H., and Winter, F., “Heavy Metal Removal from MSW Fly Ash by Means of Chlorination and Thermal Treatment: Influence of Chloride Type,” *Chem. Eng. J.*, **179**, 178-185 (2012).
  12. Nowak, B., Wegerer, H., Aschenbrenner, P., Rechberger, H., and Winter, F., “Sewage Sludge Ash to Phosphate Fertilizer by Chlorination and Thermal Treatment: Residence Time Requirements for Heavy Metal Removal,” *Environ. Technol.*, **1**, 1-7 (2012).
  13. Pavlik, Z., Fort, J., Zaleska, M., Pavlikova, M., Trnik, A., Medved, I., Keppert, M., Koutsoukos, P. G., and Cerny, R., “Energy Efficient Thermal Treatment of Sewage Sludge for Its Application in Blended Cement,” *J. Clean. Prod.*, **112**, 409-419 (2016).
  14. Ministry of Environment of Korea, Development of Construction Materials and Concrete from Wastewater Sludge, 082-061-047, 8-12 (2007).
  15. Petzet, S., Peplinski, S., Bodkhe, Y., and Cornel, P., “Recovery of Phosphorus and Aluminum from Sewage Sludge Ash by a New Wet Chemical Elution Process (SESAL-Phos-recovery Process),” *Wat. Sci. Technol.*, **64**, 693-699 (2011).
  16. Battsooj, M., B., Lee, M., and Kim, D.-J., “Characteristics of Phosphorus Leaching from Sewage Sludge Ash by Acid and Alkali,” *J. Korean Soc. Wat. Wastewater*, **30**, 571-577 (2016).
  17. Yusuf, R. O., Noon, Z. Z., Moh’d din, M. F., Abba, A. A., Othman, N., and Hassan, H., “A Review of the use of Sewage Sludge Ash (SSA) in the Production of Cement and Concrete,” International Conference Environment. Universiti Sains, Pahang, Malaysia (2010).
  18. Liu, J., and Huang, L., “Heavy Metal Removal from MSS Fly Ash by Thermal and Chlorination Treatments,” *Sci. Rep.*, **5**(17270), 1-14 (2015).
  19. Herzel, H., Kruger, O., Hermann, L., and Adam, C., “Sewage Sludge Ash - A Promising Secondary Phosphorus Source for Fertilizer Production,” *Sci. Total Environ.*, **542**, 1136-1143 (2016).
  20. Mattenberger, H., Fraissler, G., Brunner, T., Herk, P., Hermann, L., and Obernberger, I., “Sewage Sludge Ash to Phosphorus Fertilizer: Variables Influencing Heavy Metal Removal during Thermochemical Treatment,” *Waste Manage.*, **28**, 2709-2722 (2008).
  21. Stenmann, J., Peplinski, B., and Adam, C., “Thermochemical Treatment of Sewage Sludge Ash with Sodium Salt Additives for Phosphorus Fertilizer Production - Analysis of Underlying Chemical Reaction,” *Waste Manage.*, **45**, 385-390 (2015).
  22. Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., and Simon, F.-G., “Thermochemical Treatment of Sewage Sludge Ashes for Phosphorus Recovery,” *Waste Manage.*, **29**, 1122-1128 (2009).
  23. Peplinski, B., Adam, C., Michaelis, M., and Kley, G., “Reaction Sequences in the Thermo-Chemical Treatment of Sewages Sludge Ashes Revealed by X-ray Powder Diffraction - A Contribution to the European Project SUSAN,” *Z. Kristallogr. Suppl.*, **30**, 459-464 (2009).
  24. Vogel, C., Adam, C., and Unger, M., “Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash Analyzed by Thermogravimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 243-248 (2011).
  25. Vogel, C., Exner, R. M., and Adam, C., “Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Polyvinylchloride,” *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 563-567 (2012).
  26. Magdziarz, A., Wilk, M., Gajek, M., Dorota, N. W., Kopia, A., Agnieszka, K. R., and Kozinski, J. A., “Properties of Ash Generated during Sewage Sludge Combination: A Multi-Faced Analysis,” *Energy*, **113**, 85-94 (2016).
  27. Olila, O. G., Reddy, K. R., and Harris, W. G., “Forms and Distribution of Inorganic Phosphorus in Sediments of Two Shallow Eutrophic Lakes in Florida,” *Hydrobiologia*, **302**, 147-161 (1995).
  28. Wang, Q., Li, Y., and Ouyang, Y., “Phosphorus Fractionation and Distribution in Sediments from Wetlands and Canals of a Water Conservation Area in the Florida Everglades,” *Water Resour. Res.*, **47**, 1-11 (2011).
  29. Xu, H., Zhang, H., Shao, L., and He, P., “Fraction Distributions of Phosphorus in Sewage Sludge And Sludge Ash,” *Waste Biomass Valor.*, **3**, 355-361 (2012).
  30. Gao, X., Chen, T. A. C., Wang, G., Xue, Q., Tang, C., and Chen, S., “Environmental Status of Daya Bay Surface Sediments Inferred from a Sequential Extraction Technique,” *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **86**, 369-378 (2010).
  31. Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., and Gauthier, D., “Fate of Heavy Metals during Municipal Solid Waste Incineration,” *Waste Manage. Res.*, **20**, 55-68 (2002).
  32. Chris, C. Y., and Kirk, D. W., “Behaviour of Metals Under the Condition of Roasting MSW Incinerator Fly Ash with Chlorinating Agents,” *J. Hazard. Mater.*, **64**, 75-89 (1999).
  33. Han, J., Xu, M., Yao, H., Furuuchi, M., Sakano, T., and Kim, H. J., “Influence of Calcium Chloride on the Thermal Behavior of Heavy and Alkali Metals in Sewage Sludge Incineration,” *Waste Manage.*, **27**, 833-839 (2008).
  34. Yaws, C. L., The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine coefficients. (2015).

35. Fraissler, G., Joller, M., Mattenberger, H., Brunner, T., and Obernberger, I., "Thermodynamic Equilibrium Calculations Concerning the Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge Ash by Chlorination," *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 152-164 (2009).
36. Liu, J., Fu, J., Ning, X., Sun, S., Wang, Y., Xie, W., Huang, S., and Zhong, S., "An Experimental and Thermodynamic Equilibrium Investigation of the Pb, Zn, Cr, Cu, Mn and Ni Partitioning during Sewage Sludge Incineration," *J. Environ. Sci.*, **35**, 43-54 (2015).
37. Nowak, B., Aschenbrenner, P., and Winter, F., "Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash and Municipal Solid Waste Fly Ash - A Comparison," *Fuel Proc. Technol.*, **105**, 195-201 (2013).
38. Adam, C., Kley, G., and Simon, F. G., "Thermal Treatment of Municipal Sewage Sludge Aiming at Marketable P-fertilizer," *Mater. Trans.*, **48**, 3056-3061 (2007).
39. Nowak, B., Perutka, L., Aschenbrenner, P., Fraus, P., Rechberger, H., and Winter, F., "Limitation for Heavy Metal Release during Thermo-Chemical Treatment of Sewage Sludge Ash," *Waste Manage.*, **31**, 1285-1291 (2011).
40. Nowak, B., Pessl, A., Aschenbrenner, P., Szentannai, P., Mattenberger, H., Rechberger, G., Hermann, L., and Winter, F., "Heavy Metal Removal from Municipal Solid Waste Fly Ash by Chlorination and Thermal Treatment," *J. Hazard. Mater.*, **179**, 323-331 (2010).
41. Jeon, S., and Kim, D.-J., "Enhanced Phosphorus Bioavailability and Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash through Thermochemical Treatment with Chlorine Donors," *J. Ind. Eng. Chem.*, **58**, 216-221 (2018).
42. Lin, K. L., Chiang, K. Y., and Lin, D. F., "Effect of Heating Temperature on the Sintering Characteristics of Sewage Sludge Ash," *J. Hazard. Mater.*, **128**, 175-181 (2006).
43. Zhang, Y., Chen, Y., Meng, A., Li, Q., and Cheng, H., "Experimental and Thermodynamic Investigation on Transfer of Cadmium Influenced by Sulfur and Chlorine during Municipal Solid Waste (MSW) Incineration," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 309-319 (2008).
44. Kirk, D. W., Chan, C. C. Y., and Marsh, H., "Chromium Behavior During Thermal Treatment of MSW Fly Ash," *J. Hazard. Mater.*, **B90**, 39-49 (2002).