



바이오디젤 생산을 위한 원료로서 국내 도시 하수슬러지의 활용성 평가(I)

- 지방산메틸에스테르(FAMEs)의 수율 및 조성 비교 -

The usability evaluation of domestic urban sewage sludge as feedstock for biodiesel production(I)

- Comparison of the yields and composition of fatty acid methyl esters -

김낙주^{1*} · 정유원¹ · 이익수²

Nack-Joo Kim^{1*} · You-Won Jung¹ · Ik-Soo Lee²

1 서울과학기술대학교, 2 (주)노루홀딩스

(2011년 12월 30일 접수; 2012년 2월 9일 수정; 2012년 2월 13일 채택)

Abstract

This study was performed to assess the possibility of application of sewage sludge which is the side-product from domestic sewage treatment plant to the materials for biodiesels by investigating the yields and composition of the lipids and fatty acid methyl esters(FAMEs) from soxhlet extraction and in-situ transesterification. As the results, yields of in-situ transesterification were higher than soxhlet extraction. In comparison by sewage sludge type, yields of sewage sludge mixed nightsoil or livestock were higher than a single sewage sludge. And maximum yield showed up to 14 wt%. Fatty acid composition of extracted lipids and synthesized FAMEs consists of palmitic acid(C16:0), palmitoleic acid(C16:1), stearic acid(C18:0), oleic acid(C18:1), and linoleic acid(C18:2).

Keywords : biodiesel, sewage sludge, soxhlet extraction, in-situ transesterification, fatty acid methyl esters(FAMEs)

주제어 : 바이오디젤, 하수슬러지, 속시렛추출법, in-situ 에스테르교환반응, 지방산메틸에스테르

1. 서론

최근 화석연료 고갈과 환경오염이 심화됨에 따라 석유기반 연료를 대체할 에너지원의 연구에 많은 관심이 쏠리고 있다. 그 중 바이오디젤은 식물성 또는 동물성 유지를 사용하여 산 또는 염기 촉매 하에서 알코올과 에스테르교환반응으로 생성된 지방산메틸에스테르(FAMEs)를 말하며, 석유 디젤과 비교해 성상이 거의 비슷하여 엔진 개조 없이도 사용 가능하다. 또 연료자체에 산소가 함유되어 있어 별도의 첨가제 없이 완전 연소하여 배출되는 공해물

질이 적은 장점이 있고, 지구 환경에 추가적인 탄소의 배출이 없는 친환경 에너지로서 장점이 있다.

그러나, 사용되는 원료의 대부분은 식용작물로 생산되고 있으며, 이는 향후 원료확보 경쟁이 심각해질시 곡물가격 상승으로 인한 경제적 타격, 최빈국들의 식량난이 발생할 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 다양한 비식용 바이오매스 작물이 연구되어 왔으며(Dinech, 2006, Foidl, 1996, Griffiths, 2009, Kulkarni, 2006, Lee, 2002, Nelson, 2006), 유기성 폐자원인 하수슬러지 또한 새로운 대체

* Corresponding author : E-mail : nackjoo@seoultech.ac.kr

원료가 될 수 있다(Boocock, 1992). 특히 하수 슬러지는 폐기물을 원료로 사용함으로써 폐자원을 재 활용하는 이점과 저비용에서 지속적으로 이용 가능한 원료이기 때문에 최근 해외 연구가 활발히 시작되고 있다(Dufreche, 2007, Revellame, 2009).

하지만 국내 하수슬러지의 활용에 있어서는 공정 및 운전의 다양함과 분뇨의 병합 여부 등으로 성상이 매우 달라 제약이 따를 수 밖에 없을 것이다.

따라서 본 연구에서는 국내 하수처리장 5곳에서 발생하는 하수슬러지를 대상으로 하여 첫째, 속시렛 추출법으로서 슬러지에 함유한 지질의 양과 메틸화(methylation) 하여 지방산 조성을 분석해 보고 둘째, in-situ 에스테르교환반응을 통해 지방산메틸에스테르를 합성하여 두 방법에 대한 수율 및 성상을 분석 고찰해 봄으로써 바이오디젤의 원료로서의 활용 가능성을 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 대상 하수슬러지

국내 대부분의 하수처리장에서는 1차와 2차 슬러지를 혼합 후 농축과정과 탈수과정을 거쳐 탈수케익으로 반출되고, 분뇨(nightsoil), 축산폐수(livestock) 등이 병합하여 처리된 탈수케익이 존재하기 때문에 슬러지 형태별로 분류해서 채취했다. 대표성을 갖는 국내 폐수처리장 5곳을 대상으로 탈수케익을 채취하였고, 아래의 Table 1에 모든 시료를 분류시켰다. 채취한 시료는 밀봉하여 실험실로 이동 후 냉장실에 보관하여 실험에 사용하였다.

Table 1. The samples from domestic treatment plants.

Plants	Sample Names	Sludge types	Remark
J	A-1	Sewage sludge	Digestion
	A-2	Sewage + Nightsoil sludge	
Y	B-1	Night soil + Livestock sludge	Non digestion
	B-2	Sewage + Nightsoil + Livestock sludge	
K	C	Sewage + Nightsoil sludge	Non digestion
H	D	Sewage + Nightsoil sludge	
G	E	Sewage sludge	

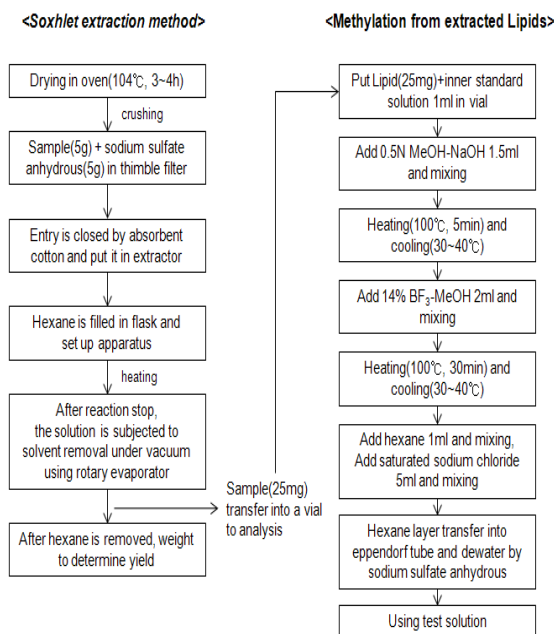
2.2. 지질의 수율 및 지방산 조성 분석

슬러지에 함유한 지질의 양을 파악하기 위해 HPLC용 헥산(Burdick&Jackson)을 사용하여 속시렛 추출법으로 수율을 계산하였으며, 지방산 조성 분석은 지질을 가수분해한 후 메틸화(methylation) 과정을 거치는 AOAC 996.06(AOAC, 2002)을 참고하였다.

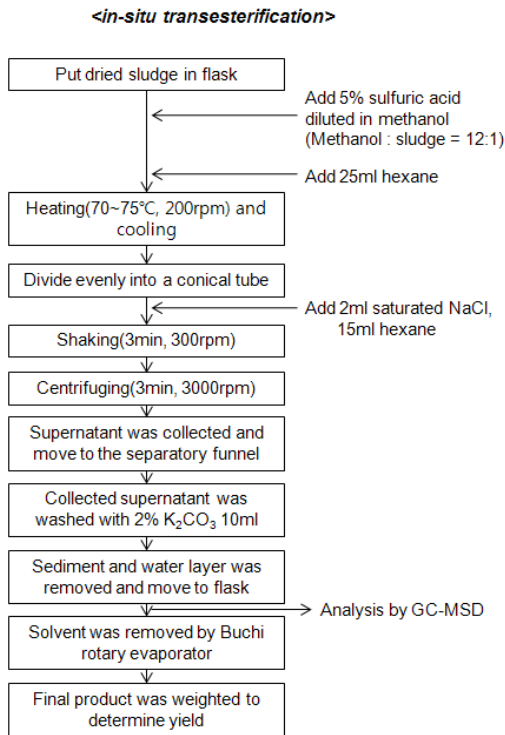
2.3. 지방산메틸에스테르의 수율 및 지방산 조성 분석

in-situ 에스테르교환반응으로 지방산메틸에스테르를 합성하였으며, 사용되는 시료의 특성을 고려하여 비누화를 방지하기 위해 염기보다 산촉매를 사용하였다.

속시렛 추출법으로 지질을 추출하는 과정과 추출된 지질을 GC-MSD로 분석하기 위한 과정은 Fig. 1의 <1>에 나타내었으며, Fig. 1의 <2>는 in-situ 에스테르교환반응 과정을 나타낸 것이다.



< 1 >



〈 II 〉

Fig. 1. Experiment procedures.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 속시렛 추출에 의한 지질의 수율

속시렛 추출법으로 바이오디젤의 원료인 지질의 수율을 반응시간별로 추정해 보았다. 아래의 Fig.2에 반응시간에 따른 수율 변화를 그래프로 나타내었다.

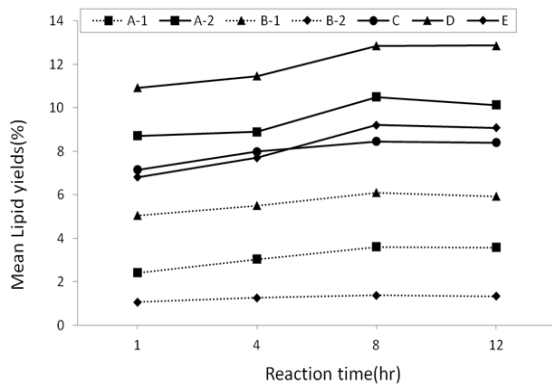


Fig. 2. The yields of the lipids by soxhlet extraction.

전체적으로 슬러지에서 추출한 지질의 수율이 처리장 별로 다양한 수율 분포를 나타내고 있지만, 반응시간이 증가함에 따라 수율도 증가하였고, 모든 시료에서 8시간 반응했을 때 가장 높은 수율을 나타냈다.

같은 처리장의 시료 중 슬러지 형태에 따른 수율의 변화를 확인해본 결과 분뇨슬러지가 혼합된 A-2에서 하수슬러지로만 구성된 A-1보다 약 7% 높았다. B-1과 2의 시료에서는 축산슬러지와 분뇨슬러지가 혼합된 시료가 하수슬러지, 분뇨슬러지, 축산슬러지가 혼합된 시료보다 약 5% 높았다. 이 결과로 보아 하수슬러지보다 분뇨슬러지 또는 축산슬러지가 혼합된 슬러지에서 지질 함량이 높은 것으로 판단된다.

3.2. 지질의 지방산 조성 분석

각 처리장별 속시렛 추출법에 의해 추출된 지질에 대하여 지방산메틸에스테르로 합성한 후 지방산 분석 결과를 전체 37종 지방산 함량 중 각 종류별 함량을 백분율로 나타내어 Table 2에 나타냈다.

Table 2. The composition of major fatty acids in the extracted lipids.

Sort	A-1	A-2	B-1	B-2	C	D	E
C(16:0)	42.1	55.3	49.8	39.1	55.9	51.6	33.5
C(16:1)	-	-	0.8	13.4	2.0	3.2	11.2
C(18:0)	11.9	17.0	11.8	11.3	17.4	20.8	9.8
C(18:1)	46.0	23.4	23.2	16.7	11.0	10.6	17.9
C(18:2)	-	-	7.6	7.6	3.8	3.3	12.1

분석해 본 결과 모든 시료에서 palmitic acid(C16:0)이 제일 높은 함량을 나타냈다. 시료 종류별로 약간의 차이는 있지만 palmitoleic acid(C16:1), stearic acid(C18:0), oleic acid(C18:1), linoleic acid(C18:2)로 대부분 구성되어 있어 식물성 유지와 유사한 성상을 나타냈다.

주요 지방산중 단일 결합으로 이루어진 포화지방산은 palmitic acid와 stearic acid 로 A-1, B-2, E

시료에서 약 50% 함량을 차지하고, 나머지 시료에서는 거의 70 % 정도로 높은 함량을 차지한다. 기존의 연구에서 알려진 식물성 유지와 달리 슬러지에서 추출한 지질의 지방산 조성의 대부분은 불포화 지방산이 포화지방산보다 많은 양을 차지하고 있다.

따라서 슬러지로부터 추출한 지질의 지방산 조성은 상대적으로 식물성 유지에 비해 포화지방산의 함량이 더 많으므로 저온유동성이 떨어져 겨울철 차량연료로 사용하기 어려운 점은 있지만 산화안정성이 좋아 저장성이 뛰어난 장점이 있을 것으로 판단된다(Jang, 2010).

3.3. in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 수율

in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 수율은 기존의 Mondala 등(Mondala, 2009)에서 제시한 최대 수율을 보인 조건으로 고정시켜 반응시간만 달리했다.

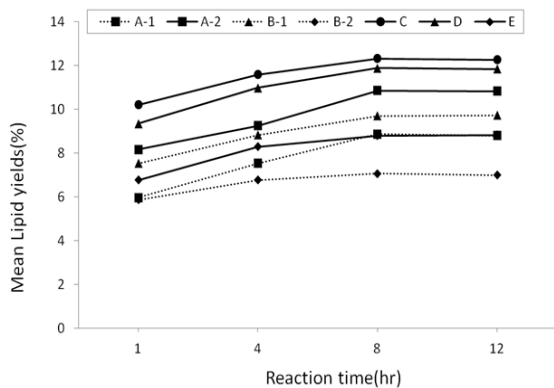


Fig. 3. The yields of FAMES by in-situ esterification.

그 결과 속시렛 추출과 동일하게 7가지 시료 모두 8시간 반응했을때 가장 높은 수율을 나타냈고 그 이상 반응시키면 증가폭이 매우 감소되어 수율이 증가한다고 판단하기 어렵다.

다음은 슬러지의 특성별로 수율의 연관성을 확인

한 결과 분뇨슬러지가 혼합된 시료에서 약 2 % 높았고, 축산슬러지와 분뇨슬러지가 혼합된 B-1 시료에서 하수슬러지, 분뇨슬러지, 축산슬러지가 모두 혼합된 시료보다 약 2 % 높았다. in-situ 에스테르 교환반응으로 얻은 수율 역시 속시렛과 마찬가지로 하수슬러지보다 분뇨슬러지 또는 축산슬러지가 혼합된 시료에서 지방산메틸에스테르 함량이 높은 것으로 판단된다. 그러나 수율값이 다양한 분포를 나타내므로 좀 더 신뢰성 및 재현성 있는 데이터를 얻기 위해선 보다 다양한 하수슬러지를 대상으로 연구해 볼 필요가 있다.

3.4. in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 분석

각 시료별 in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 지방산 분석 결과를 전체 37종 지방산 함량 중 각 종류별 함량을 백분율로 계산하여 Table 3에 나타냈다.

Table 3. The composition of major fatty acids in FAMES by in-situ.

Sort	A-1	A-2	B-1	B-2	C	D	E
C(16:0)	56.3	69.0	61.6	42.7	62.3	54.9	35.1
C(16:1)	-	-	-	15.1	1.1	3.0	10.3
C(18:0)	13.1	12.8	12.2	9.5	17.8	19.7	8.8
C(18:1)	20.9	15.0	15.3	20.3	6.9	9.3	19.1
C(18:2)	-	-	4.2	4.9	1.7	2.7	9.7

분석해 본 결과 속시렛으로 추출한 지질의 지방산 성상과 유사한 결과를 나타냈다. 모든 시료에서 palmitic acid(C16:0), palmitoleic acid(C16:1), stearic acid(C18:0), oleic acid(C18:1), linoleic acid(C18:2)로 주로 구성되어 있다. 그리고 5가지 주요 지방산 중 포화지방산인 palmitic acid, stearic acid의 함량이 높으므로 저온유동성이 떨어지는 단점이 있는 반면 산화안정성이 좋은 장점이 있다.

3.5. 지질과 지방산메틸에스테르의 수율 및 지방산 비교평가

속시렛으로 추출한 지질의 수율과 in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 수율 비교를 아래 Table 4에 나타냈다.

Table 4. Comparison of maximum yield about lipids by soxhlet and FAMES by in-situ.

Sort	A-1	A-2	B-1	B-2	C	D	E
Lipids	3.6	10.5	6.1	1.4	8.6	12.8	8.9
FAMES	8.9	10.9	9.7	7.1	12.2	12.0	8.8

추출된 지질의 수율은 D시료가 가장 높았으며, 합성한 지방산메틸에스테르의 수율은 C와 D시료가 가장 높았고, 가장 낮은 수율을 보인 시료는 공통적으로 B-2시료가 낮은 값을 보였다. A-2, D, E를 제외한 나머지 시료는 속시렛으로 추출한 지질의 양보다 in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 양이 더 높게 나왔다. 이는 속시렛 추출시 슬러지에 함유한 모든 지질이 추출되지 않음을 의미할 수 있고, 또는 in-situ 에스테르교환반응 시 지질 이외의 물질이 반응하여 수율이 높게 나왔을 가능성이 있다. 따라서 GC-MSD로 분석한 스펙트럼 비교를 통하여 지방산메틸에스테르 이외의 물질이 검출되는지 확인했다.

속시렛 추출법으로 추출한 지질을 메틸화시켜 지방산을 분석한 크로마토그래피와 in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 지방산 분석 크로마토그래피를 아래의 Fig. 4, 5에 나타냈다.

먼저 수율에 큰 차이가 없는 시료의 크로마토그래피를 비교해보았다.

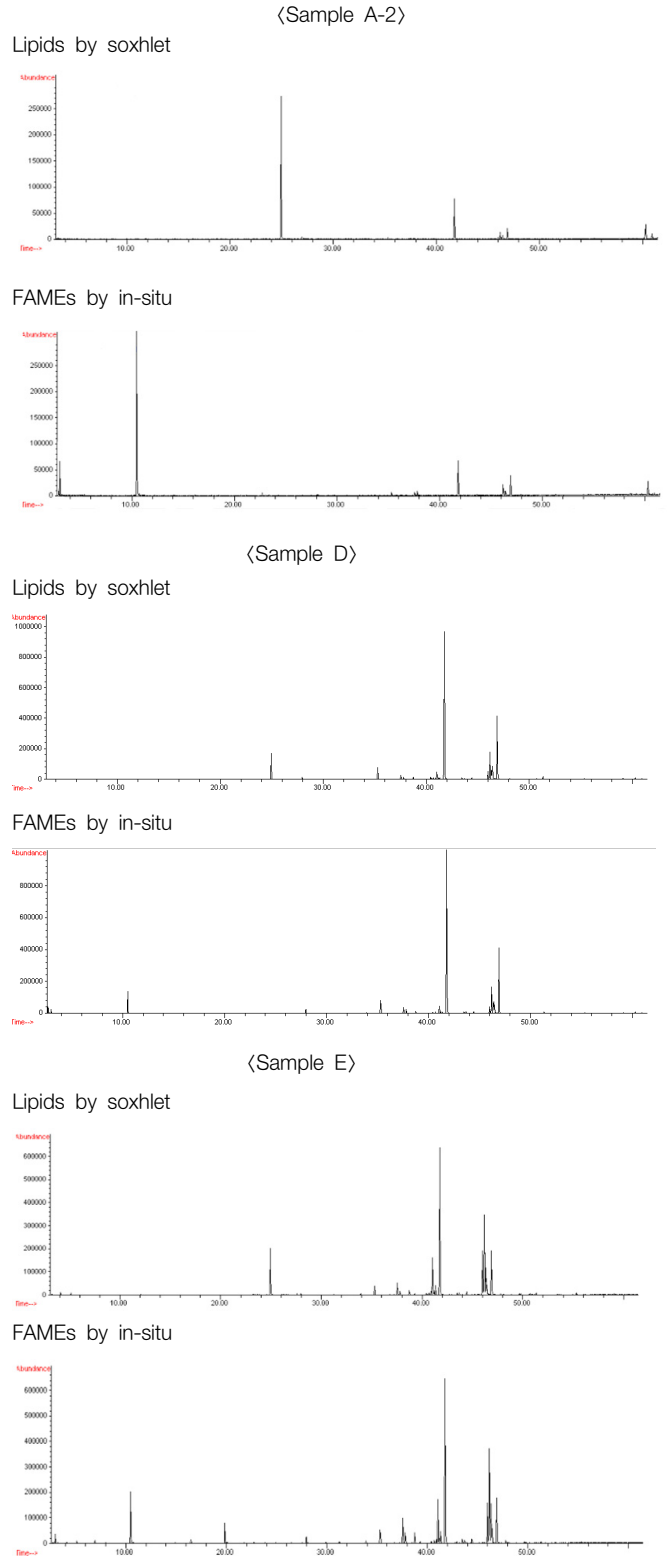


Fig. 4. In case of similar yield, comparison of chromatography.

총 분석시간 60분으로 분석한 크로마토그래피이며 각 시료별 지질과 지방산메틸에스테르에서 검출된 피크의 머무름시간이 거의 유사함을 알 수 있다. 가장 높은 조성인 palmitic acid(C16:0)은 42분에 가장 큰 피크로 검출됐고 나머지 주요 지방산인 oleic acid(C18:1)는 46분, stearic acid(C18:0)는 47분에 검출되었다. 10분과 24분에 서로 일치하지 않은 선명한 피크가 존재하는데 이는 서로 다른 내부표준(internal standard)물질의 사용으로 인해 분리된 피크다. 그 이외의 주요 피크들은 전부 겹쳐서 나왔기 때문에 지방산메틸에스테르 합성 후 지방산 성상이 변하지 않는 것으로 판단된다.

다음 Fig. 5는 수율차이를 보인 시료들의 크로마토그래피를 나타냈다.

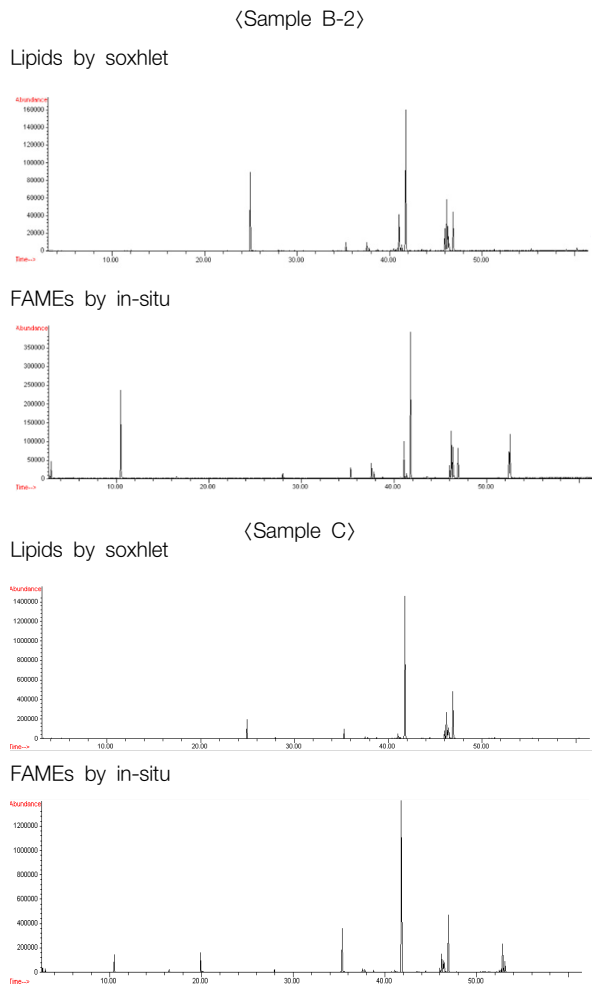
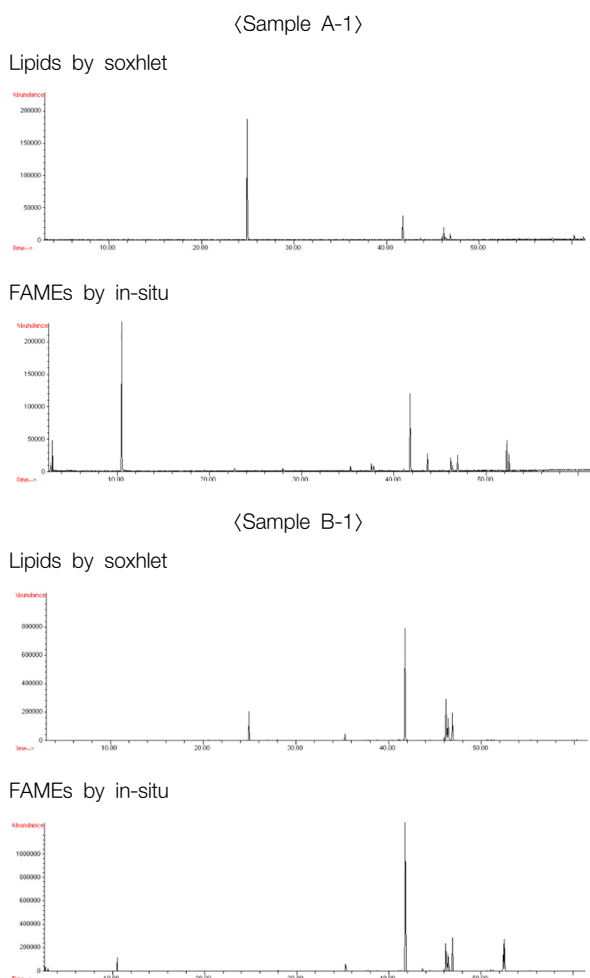


Fig. 5. In case of different yield, comparison of chromatography.

각 시료별 지질과 지방산메틸에스테르에서 검출된 주요 지방산 피크의 머무름시간은 변화가 없지만 면적 값이 조금씩 차이를 보이며, in-situ 에스테르교환반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 지방산 분석 크로마토그래피에서 지방산 이외 물질의 피크가 검출되었다. 공통적으로 머무름시간 52분에 미확인된 피크가 발견되었으며, 시료 C의 경우 추가적으로 머무름시간 20분에서 피크가 검출이 되었다. 이러한 피크들은 37종 지방산 표준물질에서 나온 피크와 일치하지 않으므로 지방산 이외의 물질이 검출된 것으로 판단된다.

그러므로 일부 시료의 경우 in-situ 에스테르교환

반응시 지질 이외의 물질이 반응하여 수율이 높게 나오는 것으로 판단되며, 향후 이러한 물질을 제거하기 위한 전처리 방법이나 혹은 순수한 트리글리세리드, 지방산 물질로 구성된 지질을 함유하는 하수슬러지의 특성을 연구할 필요성이 있다.

4. 결 론

본 연구는 도시 하수슬러지를 이용하여 바이오디젤의 활용성을 평가하기 위해 국내에서 처리되는 다양한 종류의 하수슬러지를 대상으로 속시렛 추출법과 in-situ 에스테르교환반응을 이용하여 잠재적 지질 및 지방산메틸에스테르의 수율과 지방산 조성을 비교 평가해보았다.

동일 하수슬러지에 대하여 속시렛 추출법과 in-situ 에스테르교환반응의 두 방법 비교해본 결과 in-situ 에스테르교환반응이 속시렛 추출법보다 수율이 높게 나타났으며, 크로마토그래피를 분석결과, in-situ 에스테르결합반응으로 합성한 지방산메틸에스테르의 크로마토그래피에서 지방산 이외의 물질이 추가검출이 되었다.

추출된 지질과 합성한 지방산메틸에스테르의 지방산 조성을 확인해 본 결과 대부분 palmitic acid(C16:0), palmitoleic acid(C16:1), stearic acid(C18:0), oleic acid(C18:1), linoleic acid(C18:2) 으로 구성되어 있었다. 이는 식물성유지에 비해 포화지방산의 함량이 더 높아 바이오디젤로 이용할 때 저온 유동성이 떨어져 겨울철 차량 연료로 사용하기 어려운 점은 있지만 산화안정성이 좋아 저장성이 뛰어난 장점이 있다.

슬러지 형태 비교에서 분뇨가 혼합된 하수슬러지가 그렇지 않은 슬러지보다 높은 지질함량을 보였으며, 이는 바이오디젤 원료로서 활용 가능성을 보여주었다.

참고문헌

- AOAC official method 996.06 fat in foods(2002), J. AOAC Int., 82, pp.1146.
- Boocock, D., Konar, S., Leung, A., and Ly, L.(1992) Fuels and chemical from sewage sludge: 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge, Fuel, 71, pp.1283-1289.
- Dinech M.(2006) Pyrolysis of Wood/biomass for Bio-oil: A critical review, Energy & Fuels, 20, pp.848-889.
- Dufreche, S., Hernandez, R., French, T., Sparks, D., Zappi, M., and Alley E.(2007) Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel, J. Am. Oil Chem. Soc., 81, pp.181-187.
- Foidl, N., Foidl, G., Sanchez, M., Mittelbach, M., Hackel, S.(1996) Jatropha curcal L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua, Bioresour. Technol., 58, pp.77.
- Griffiths, M. J., Harrison, S.T.L.(2009) Lipid productivity as a key characteristics for choosing algal species for biodiesel production, J. Appl. Phycol., 21, pp.493-507.
- Jang, Y. S., Kim, Y. H., Lee, Y. H. Cho, H. J., Suh, S. J.(2010) Review of property and utilization of oil crop for biodiesel, J. Plant Biotechnol., 37, pp.25-46.
- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K.(2006) Waste cooking oil-an economic source for biodiesel: a review, Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp.2901-2913.
- Lee, K. T., Foghila, T. A., Chang, K. S.(2002) Production of alkyl esters as biodiesel fuel from fractionated lard and restaurant grease, J. Am. Oil Chem. Soc., 79, pp.191-195.
- Mondala, A., Liang, K., Toghiani, H., Hernandez, R., & French, T.(2009) Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges, Bioresour. Technol., 100, pp.1203-1210.
- Nelson, R.G., Schrock, M.D.(2006) Energytic and economic feasibility associated with the production, processing, and conversion of beef tallow to a substitute diesel fuel, Biomass bioenergy, 30, pp.584-591.
- Revellame, E., Hernandez, R., French, W., Holmes, W., & Alley, E.(2009) Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification, J. chem. technol. & biotechnol., 85(5), pp.614-620.