

하수 슬러지로부터 바이오디젤 생산기술

김재곤[†] · 박조용 · 전철환 · 임의순 · 정충섭

^{*}한국석유관리원 석유기술연구소

(2013년 12월 10일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

Biodiesel Production Technology from Sewage Sludge

Jae-Kon Kim^{†*} · Jo-Yong Park^{*} · Cheol-Hwan Jeon^{*} · Eui-Soon Yim^{*} · Choong-Sub Jung^{*}

[†]*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority (K-Petro), Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*
(Received December 10, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)

요약 : 하수 슬러지로부터 추출된 유지를 이용하여 바이오디젤 생산에 대해 고찰하였다. 바이오디젤 생산의 밝은 전망에도 불구하고, 이를 상용화하기 위한 노력은 매우 제한되어 있다. 주요 장애물 중 하나는 전체 생산비용의 약 70~75%를 구성하는 정제 유지의 공급 원료와 연관된 높은 가격이다. 따라서 이를 극복하기 위하여 폐유나 낮은 품질 유지 등의 저가 원료를 사용하여 바이오디젤의 생산 비용을 낮추는 기술이 제안되어 왔다. 이런 측면에서 하수 슬러지로부터 추출된 유지는 비교적 저렴하여 유망한 원료로 평가받고 있다. 본 연구에서는 하수 슬러지로부터 추출된 유지를 이용한 바이오디젤의 생산기술을 검토하였다. 하수 슬러지로부터 유지 추출공정 및 에스테르화 전환공정 및 무촉매 열화학 전환공정을 살펴보았다.

주제어 : 하수 슬러지, 바이오디젤, 바이오연료, 경유 대체연료

Abstract : The potential of biodiesel production technology using lipids extracted from sewage sludge was investigated. Despite the bright prospect of biodiesel production, efforts to commercialize it have been very limited. One of the major obstacles has been the high price associated with refined oil feedstock, which makes up nearly 70–75% of the total production costs. Hence, in order to reduce the cost of biodiesel production, using cheaper feedstock such as waste oil or low-quality oil has been proposed. Especially, sewage sludge, a relatively inexpensive feedstock, is a promising raw material for such a purpose. In this study, it is aimed to review biodiesel production technology from sewage sludge as a lipid feedstock. It is process modifications to combine the oil extraction steps, fuel conversion steps (i.e. in situ transesterification, thermo-chemical process with non-catalytic heterogeneous biodiesel production) and fuel quality from sewage sludge.

Keywords : Sewage Sludge, Biodiesel, Biofuel, Alternative diesel fuel

[†]Corresponding author (E-mail: jkkim@kpetro.or.kr)

1. 서 론

석유 가격 상승, 화석 연료 사용으로 인한 환경오염 및 오일에 대한 지나친 해외 의존성 때문에 바이오디젤과 재생 가능한 바이오매스로부터 얻어진 연료에 대한 관심과 수요가 증가하고 있다. IEA 기준 시나리오(business-as-usual scenario)에 따르면, 세계적으로 수송용 에너지 사용과 온실가스 배출은 2030년까지 50% 이상 증가하고, 2050년까지는 적어도 2배가 될 것으로 예측하고 있다[1]. 세계적으로 온실가스로 인한 기후변화를 대응하기 위해서는 2050년 지구의 온실가스를 2005년 대비 적어도 50%까지 감축해야 한다. 이러한 측면에서 세계 여러 나라는 수송 부문에 바이오연료를 도입하고 있다. 국제사회는 온실가스 감축을 위한 수단으로 수송 부문에 「바이오연료 혼합 의무화 제도」를 도입하여 바이오연료 사용을 확대하고 있는 추세이다. 「바이오연료 혼합 의무화 제도」란 수송 부문에서 바이오연료의 혼합 비율을 높이기 위해서 수송용 화석 연료 공급사업자에게 바이오연료를 의무적으로 혼합하게 하는 제도이다 [2]. 수송 부문의 온실가스 저감을 위한 수단으로 바이오연료의 보급 및 확대를 위한 바이오연료의 원료작물 생산을 위해 토지이용도를 간접적으로 전환함에 따라 산림파괴 및 식량문제 유발 등의 문제점이 발생하므로 바이오연료의 지속가능성 기준 (sustainability criteria) 필요성이 제기되어 바이오연료를 안정적으로 생산하기 위해서는 원료의 지속적인 공급이 가장 중요한 요소로 부각되고 있다[3,4].

바이오디젤의 수요 증가에 따라 대두유, 카놀라유, 평지씨유, 해바라기유, 팜유 및 코코넛유 등과 같은 유지 공급 원료의 수요가 증가하였다. 이러한 원료를 사용하여 바이오디젤을 생산하면 원료 가격이 생산 비용의 70% ~ 75% 정도를 차지하므로 생산 비용을 낮출 수 있는 공급 원료를 찾는 것이 과제로 남아 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 자트로파와 같은 비식용 작물, 비계와 소기름 및 폐식용유 등과 같은 대체 유지 공급 원료를 사용하는 것을 고려해 볼 수 있다. 국내의 경우에는 바이오디젤 생산을 위한 원료 수급에 큰 어려움이 있기 때문에 원료를 다양화해야 할 필요성이 있다. 이와 더불어 국외에서 얻을 수 있는 원료보다는 국내 생산이 가능하고 자원 순환적이며 원료 수급이 지속 가능한 대체 유지 자원을 개발해야 할 필요가 있다. 하

수 슬러지의 이용은 이러한 문제를 해결할 수 있는 대안이 될 수 있다. 하수 슬러지는 일상생활에서 지속적으로 발생하는 것으로써 반드시 처리 공정을 거쳐야 하는 물질이다. 특히, 우리나라는 1992년에 런던협약에 가입하여 국제환경협약의 해양환경관리법을 따라야 하며, 하수 슬러지 및 축산 분뇨는 2012년부터, 음식물 쓰레기 폐수는 2013년부터 단계적으로 바다에 폐기물을 버리는 행위를 금지하여야 한다. 그 동안 우리나라는 하수 슬러지의 60% 이상을 해양 배출해왔으나, 정부는 2011년 기준으로 하수 슬러지의 재활용률을 18.5%에서 69.5%로, 매립률을 2%에서 1.5%로, 소각률을 11%에서 29%로 전환시키려는 계획을 세웠다. 국내 미활용 바이오디젤의 원료로 사용될 수 있는 하수 슬러지는 2000년 이후 하수처리장 증설에 따라 지속적으로 증가되어 2011년 현재 연간 약 400 만톤의 하수 슬러지가 발생되고 있다.

도시 폐수 처리 공장에서는 매년 많은 양의 슬러지가 생산되며, 슬러지 처리에 따른 인센티브를 받기도 한다. 하수 슬러지의 양은 도시화와 산업화에 따라 앞으로 더 증가될 것으로 보인다. 어떤 국가들에서는 슬러지 내에 중금속, 제약, 화학적 유해물질이 존재할 수 있기 때문에 비료로 사용하는 것을 제한하고 있으며 슬러지 소각 시, 중금속과 다이옥신을 배출하기 때문에 소각도 금지하고 있다. 쓰레기 매립지에서 슬러지의 처리는 슬러지가 가지고 있는 화학에너지의 손실과 건강 문제를 초래할 수 있다. 슬러지를 매립지에 버리는 행위는 생태계에 위협을 가할 수 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 실행 가능한 하나의 대안은 바이오디젤 생산을 위한 유지 공급 원료로 슬러지를 활용하는 것이다.

일반적인 폐수처리 시설에서의 슬러지는 보통 2가지의 종류로 나눌 수 있다(Fig. 1). 1차 슬러지(primary sludge)는 폐수 처리장에서 screening 및 이물질이 제거된 후 1차 정화조의 하단에서 수집된 고체와 부동 그리스의 조합이다. 반면, 2차 혹은 활성화된 슬러지는 폐수의 호기성 생물적 처리 중에 생성되며 미생물 균체와 부유물질로 구성되는데 2차 정화조에서 얻어진다. 수집된 활성화 슬러지의 비율은 보통 평균 폐수 유량의 50% ~ 75%이다. 나머지 슬러지는 추가 처리가 되고, 소각 혹은 퇴비로 처리되기 전에 호기성 또는 혐기성 소화 과정을 거친다. 일반적으로 하수 슬러지를 이용하여 바이오디젤을 생산하는 방

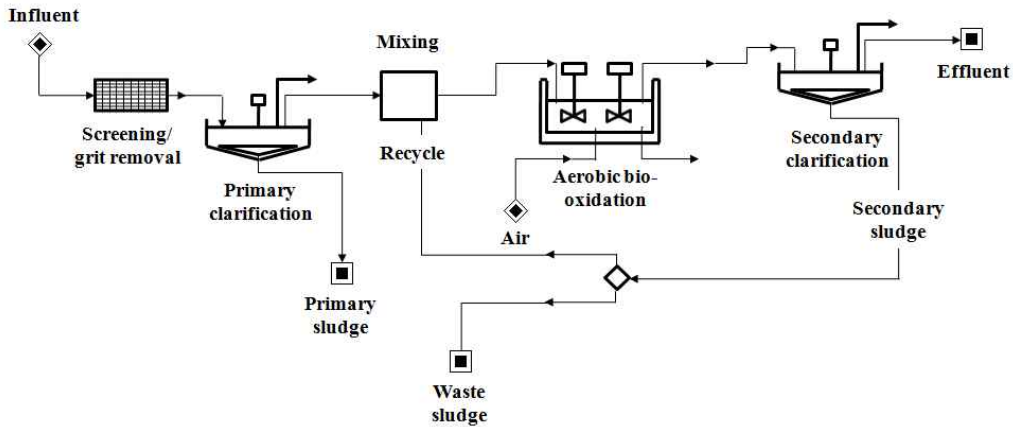


Fig. 1. Schematic Diagram of a conventional municipal wastewater treatment plant [5].

법은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 폐수 처리장에서 얻어진 1차 또는 2차 슬러지를 침전, 여과, 원심분리 등을 통하여 수분을 제거하여 고형분의 슬러지를 얻는다. 얻어진 고형분의 슬러지에 용매를 첨가하여 유지를 추출하고, 추출된 유지를 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤을 생산하는 방법이 있다. 두 번째 방법은 고형의 슬러지를 유지 추출 과정 없이 반응기 안에서 용매와 촉매를 넣어 *in-situ* 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤을 생산하는 방법이다(Fig. 2).

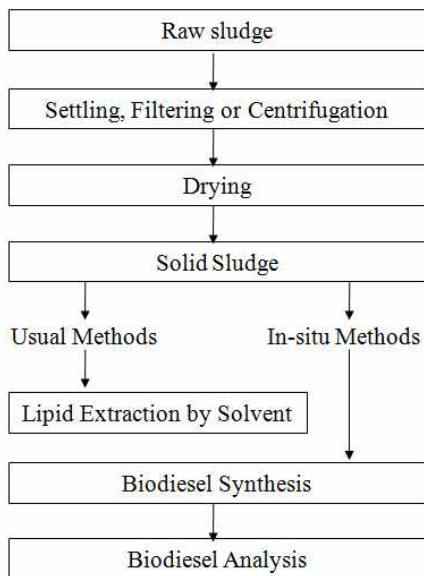


Fig. 2. Overall biodiesel production scheme [6].

본 논문에서는 하수 슬러지로부터 추출된 유지를 이용한 바이오디젤 생산기술로서 이용되고 있는 (1) 하수 슬러지의 전처리 및 유지 추출 방법 (2) 바이오디젤 전환 방법 (3) 반응 속도론 (4) 바이오디젤 품질 특성에 대해 서술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 하수 슬러지의 전처리 및 유지 추출 방법

유지 추출은 폐수 처리장에서 발생하는 슬러지로부터 바이오디젤 생산을 위한 첫 번째 단계이다. 이 단계에서는 하수 슬러지를 전처리 하거나, 유지를 추출하는 과정으로 수분을 제거하는 방법에 대한 것이라고 할 수 있다. 일반적인 하수 슬러지의 유지는 헥산에 잘 녹기 때문에 용매(헥산 등)를 이용하여 추출하는 방법(Fig. 3)이 일반적이지만 생산비용이 증가하게 된다. 따라서 유지에 대한 용해성이 높고 비용이 적게 드는 용매를 찾을 필요성이 있다.

Boocock 등[7]은 슬러지와 용매의 비율을 1대 6으로 사용하여, 300 mL 용매(클로로폼 혹은 톨루엔)에 50 g의 건조 슬러지와 600 mL 용매에 100 g의 건조 슬러지를 각각 soxhlet 추출법과 끓는 용매 추출법을 이용하였다. 1차 하수 슬러지로부터 soxhlet 추출법을 이용하여 12 wt.%의 유지를 추출했고, 끓는 용매 추출법을 이용하여 17 ~ 18 wt.%의 유지를 추출했다. 클로로포름과 톨루엔 모두 동일한 유지 추출 효과를 나타내었

다고 결론지었지만, 가격과 환경적으로 고려할 때 톨루엔을 선호했다. Jarde 등[8]은 각기 다른 폐수처리 시설로부터 얻은 48개의 샘플에 대해 연구했는데, 지방족, 방향족, 극성 유분을 추출하고 분리했다. 건조 슬러지는 극성 성분인 지방산과 스테로이드가 약 36.8 wt.%로 구성되어 있는 것을 확인했다. 지방산은 대부분 C₁₀부터 C₁₈까지의 범위로 분포하였는데, 이는 바이오디젤을 생산하는데 아주 적합하다. Boocock 등[7]은 끓는 용매 추출(solvent extraction)을 이용한 1차 하수 슬러지로부터 17 ~ 18 wt.%의 유지를 추출하였다. 추출물은 약 65 wt.%의 유리 지방산과 7 wt.%의 글리세라이드 확인되었다. Dufreche 등[9]은 원심분리 또는 압력 여과를 통해 슬러지(2% 고체)를 전처리했다. 20분 동안 3,000 rpm에서 원심분리를 하여 7% ~ 8%(w/w) 고형물을 함유하는 슬러지를 얻었고 또한 80 μm 및 20 μm 나일론 필터를 이용하여 가압여과하여 12% ~ 14% 고형물을 얻었다. 하지만 이 기술은 1차 슬러지를 대규모로 전처리하기에는 기술적인 어려움이 있다.

또한 Dufreche[9]은 활성화 슬러지를 순수 및/또는 헥산, 메탄올, 아세톤의 혼합물을 용매로 사용하여 유지를 추출하였으며 부피비로 헥산 60%/메탄올 20%/아세톤 20%일 때 최대 27.43±0.98% 유지를 얻을 수 있었다. 또한 초임

계 CO₂ 기술과 초임계 CO₂와 메탄올을 함께 용매로 사용한 기술이 유지 추출을 위해 사용되었고, 각각 3.55 wt.%와 13.56 wt.%의 유지를 얻었다. 그들은 n-헥산, 메탄올, 아세톤을 혼합한 용매의 유지 추출 효과가 다른 용매와 비교할 때 더 큰 효과가 있다고 기술하였다. Revellame 등[10]과 Mondala 등[5]은 24시간 동안 0°C에서 중력으로 1차 슬러지와 2차 슬러지를 농축하여 동결 건조시키는 방법으로 물을 더 제거할 수 있었다. 이러한 전처리 과정도 대규모 생산에는 실현성이 떨어진다. Huynh 등[11]은 건조된 슬러지를 볼밀을 이용하여 60 mesh 이하의 고운 분말로 만들고 남아있는 수분을 제거하기 위해서 105°C에서 24시간 동안 건조하였다. 햇볕에서 건조된 슬러지의 수분 함량은 9.22%였고, 건조기에서 건조된 슬러지의 수분은 2.6%였다. 이렇게 건조된 슬러지 분말은 용매의 흐름을 좋게 하기 위해서 구조도와 혼합하였으며, 헥산을 용매로 사용하여 dewaxing, degumming 과정을 통해 추출하였다.

Pokoo-Aikins 등[12]은 톨루엔, 헥산, 에탄올과 메탄올을 사용하여 하수 슬러지로부터 유지를 추출했다. 그들은 슬러지와 용매의 비율을 1:5로 사용하여 유리 지방산, 트라이글리세라이드를 추출했고, 톨루엔, 헥산, 메탄올, 에탄올을 사용했을 때 각각 24.8 wt.%, 24.9 wt.%, 25.5 wt.%,

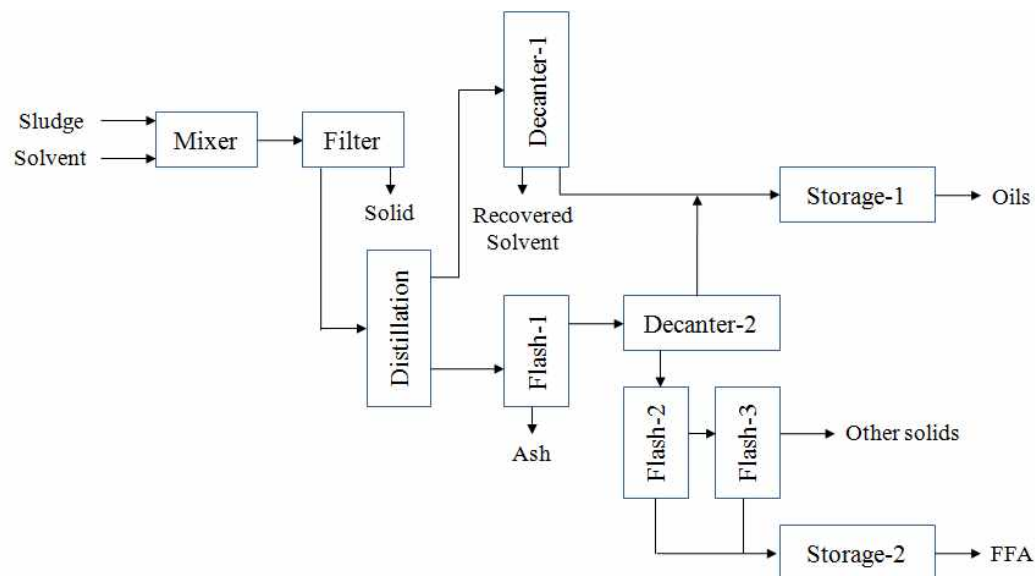


Fig. 3. Sewage sludge extraction process with solvent [6].

25.5 wt.%의 유리 지방산을 추출하였다. Huynh 등[13]은 새로운 유지 추출 방법(Table 1)으로 hexane을 사용했으며 2차 슬러지에 포함된 유지를 추출할 수 있는 양은 2.1%인 반면, SCW(sub-critical water)로 전처리한 결과 7.87%의 유지가 추출할 수 있었다. SCW 처리를 함으로써 유지 추출이 약 8배까지 증가될 수 있었다. 이렇게 추출된 유지를 바이오디젤로 전환할 경우 1.41%가 가능하다고 기술하였다. 1차 슬러지의 전처리는 유지 추출 과정으로 매우 중요하며 결과적으로 바이오디젤의 생산율에 상당한 영향을 미칠 수 있다.

2.2. 하수 슬러지 기반 바이오디젤 생산 방법

하수 슬러지에서 추출된 유지를 촉매 존재 하에서 메탄올과 반응시키면 바이오디젤이 생산된다. Fig. 4는 하수 슬러지로부터 유래된 유지로부터 산 촉매 하에서 생산되는 바이오디젤에 대한

일반적인 생산 과정으로써 에스테르화 반응 이전 단계에서 하수 슬러지를 원심분리하여 고형분을 분리하고, 유지 추출과정을 거쳐 유지를 얻은 후 산 촉매 하에서 메탄올과 유지는 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤이 합성된다. 이렇게 만들어진 바이오디젤은 헥산과 염화나트륨 용액을 첨가하여 추출되고 탄산나트륨 용액으로 중화시킨 후 바이오디젤을 상 분리시켜 물을 분리한다. 최종적으로는 바이오디젤과 용매(헥산)가 존재하게 되고 이를 증류를 통해 분리하면 바이오디젤을 얻을 수 있다. 에스테르 교환 반응의 수득률은 촉매의 종류(염기, 산, 효소 혹은 불균일), 알코올/식물성 오일 분자 비율, 온도, 반응 시간, 수분 함량 및 유지지방산 함량과 같은 여러 요인들에 의해 달라진다. 수분은 촉매를 소모하여 촉매의 효과를 감소시킨다.

산 촉매 에스테르 교환 반응은 염기 촉매 에스테르 교환 반응보다 4,000배 느리고, 더 높은 트

Table 1. Oil Content and Compositions of Neutral Lipids from Activated Sludge [11]

Sample	Oil content ^c (%w/w)	FFA (%w/w)	AGs (%w/w)	Unaponifiables (%w/w)
Activated sludge without SCW treatment ^a	2.10	36.68 ± 1.31	30.37 ± 0.47	32.95 ± 0.85
Activated sludge with SCW treatment ^b	7.87	36.53 ± 1.85	28.97 ± 0.68	34.50 ± 1.17

^a Value reported were average of four independent experiments.

^b Value reported were average of two independent experiments.

^c Oil content was calculated base on weight of dried sludge.

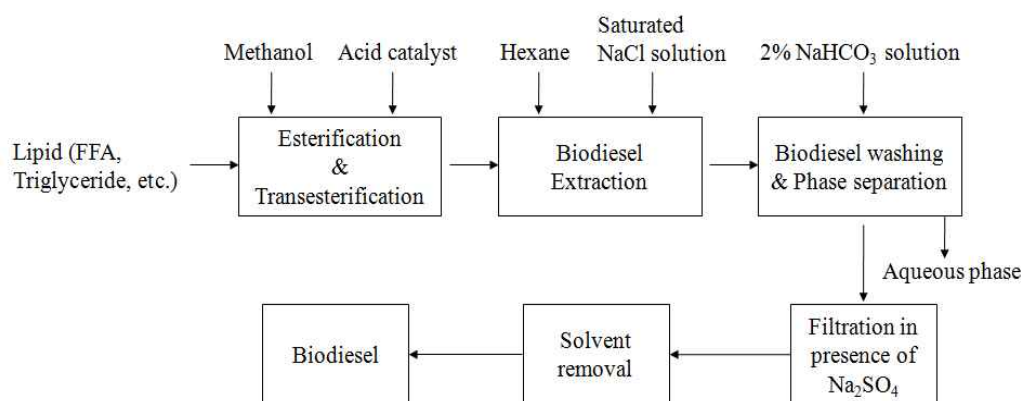
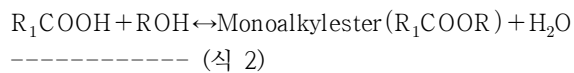
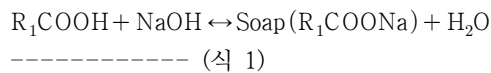


Fig. 4. Block diagram biodiesel production by using acid catalyzed esterification and transesterification [14].

리글리세라이드 대 알코올 비율을 필요로 한다. 그러나 산 촉매는 에스테르 반응과 에스테르 교환 반응 모두를 일으킬 수 있기 때문에 더 많은 바이오디젤을 생산할 수 있다[15]. 하지만 수분이 축적되면 반응이 멈춰버릴 수도 있기 때문에 산 촉매에서는 수분을 관리하는 기술이 요구된다. 염기 촉매는 다른 촉매들에 비해 반응성이 아주 빠르기 때문에 상업적으로 널리 사용된다. 염기 촉매는 유리 지방산과 반응하여 비누를 생성하는데, 이것은 메틸 에스테르로부터 글리세롤을 분리해 내는 것을 어렵게 하며 물로 세척하는 동안 에멀전이 형성되게 한다.



현재 불균일 촉매의 사용은 바이오디젤을 얻기 위한 에스테르 교환 반응에 있어서 가장 많은 연구가 진행되고 있다[16]. 주로 사용되는 불균일 촉매는 Mg/La mixed oxide, S-ZrO₂ sulfated zirconia, KOH/Nax zeolite, Li/CaO, CaO, KI/Al₂O₃, (ZS/Si) zinc stearate immobilized on

silicagel, KNO₃/Al₂O₃, SO₄-/TiO₂-SiO₂ 등이 있다. 불균일 촉매는 반응 생성물과의 분리가 쉽고, 원치 않는 비누화 반응을 피할 수 있다. 고체 촉매는 재사용이 가능하며, 에스테르 교환 반응과 에스테르화 반응이 동시에 일어난다. 하지만 고체 촉매의 가격이 높다는 문제가 있다.

효소를 촉매로 이용하여 에스테르 교환반응을 하게 되면 생산물의 분해를 용이하게 하며, 폐수 처리를 최소로 할 수 있다. 또한 다른 부반응이 일어나지 않아 유리하다. 하지만, 효소를 이용한 반응은 반응 속도가 느리며, 잔여 효소의 활동으로 인해 생산물의 오염과 같은 여러 가지 기술적 어려움이 있다. 메탄올은 가격이 가장 저렴한 알코올이기 때문에 바이오디젤 생산에서 가장 많이 쓰이는 알코올이다. 게다가 몇 가지 이점들이 있다. (i) 반응성이 좋다. (ii) 에스테르 교환 반응을 방해시키는 수분을 흡수 하지 않는다. (iii) 비누 생성을 막는다. (iv) 에탄올과 같이 공비 혼합물을 생성하지 않으며, 회수가 더 쉽다. 메탄올 : 오일 = 2.2 : 1인 조건에서 14% 리파아제를 첨가하고 43°C에서 18시간 반응시키는 것이 적정 반응 조건으로 알려져 있다.

Kusdiana와 Saka[17]는 초임계 메탄올 기술을 개발했는데, 촉매가 없는 상태에서 원유와 지방을 에스테르 교환 반응을 통해 바이오디젤과 글리세롤을 생산하는 것이다. 또한 유리 지방산 함량이

Table 2. Comparison of Different Technologies for Biodiesel Production [17]

Variable	Base catalyst	Acid catalyst	Lipase catalyst	Supercritical alcohol	Heterogeneous catalyst
Reaction temperature (°C)	60-70	55-80	30-40	239-385	180-220
Free fatty acid in raw materials	Saponified products	Esters	Methyl esters	Esters	Not sensitive
Water in raw materials	Interfere with reaction	Interfere with reaction	No influence		Not sensitive
Yield of methyl esters	Normal	Normal	High	Good	Normal
Recovery of glycerol	Difficult	Difficult	Easy		Easy
Purification of methyl esters	Repeated washing	Repeated washing	None		Easy
Production cost of catalyst	Low	Low	Relatively high	Medium	Potentially low

높은 원료일지라도, 유리지방산의 에스테르화 반응이 동시에 일어나 바이오디젤이 생성된다. 이렇게 제조된 바이오디젤은 비누화된 생산물 없이 높은 수율을 얻을 수 있다. 더욱이 촉매가 없는 반응이기 때문에 분리와 정제 과정이 더 단순하다. 그러나 이 방법은 350°C의 높은 온도와 43 MPa의 압력 조건을 필요로 하기 때문에 저온 유동성이 나빠며, 트랜스 이성질화 반응이 유도된다. Table 2에 바이오디젤 생산에 대한 서로 다른 기술들을 비교하여 나타내었다. 현재까지는 대부분 용매를 사용한 유지 추출 과정을 거쳐 바이오디젤을 생산했지만 점차 유지 추출 과정을 거치지 않고 *in-situ* 반응을 통해 직접 에스테르화 반응을 시키는 연구가 점점 많아지고 있다. 최근에는 유지에 포함된 지방산을 *in-situ* 반응을 통하여 추출 및 에스테르화 반응을 시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 반응을 통해 반응시간을 단축시키고 반응에 필요한 용매의 양을 줄일 수 있다. 에스테르화 반응 시간은 반응 온도를 높이거나 효소를 첨가함으로써 단축시킬 수 있다. 예를 들어서 리파아제 효소를 9% ~ 17% 첨가하면 반응 시간을 단축시킬 수 있으며 전환율을 증가시킬 수 있다. 반응 속도를 증가하기 위해 높은 온도로 반응시키게 되면 메탄올의 끓는점에 도달하게 되어 압력용기가 필요하게 된다. 반응 속도를 높이기 위한 다른 방법으로는 2개 이상의 서로 다른 용매를 사용하는 방법이 있다. 하수 슬러지로부터 바이오디젤을 생산하기 위해서는 촉매의 선택이 중요하다. 현재의 촉매는 반응이 느리고 높은 온도와 압력이 요구되며 반응 시간의 길고 많은 양의 용매가 있어야 한다. 생산 비용을 최소화하기 위해서는 첨가되는 용매의 양을 적게 해야 한다.

최근의 Kwon 등[18-19,]은 다양한 바이오매스를 이용하여 무촉매 조건 하에서 바이오디젤 생산을 연구하였다. 무촉매 조건에서는 우선 반응물과 촉매의 분리과정이 생략되어 공정이 간단하며 연속공정으로 반응할 수 있는 장점이 있다. 하지만 촉매가 없기 때문에 반응 온도가 높고 고압에서 반응이 일어나는 단점이 있다. Kwon 등의 연구에 따르면 반응 온도 350°C ~ 500°C 범위에서 원료에 유리 지방산의 함량이 높아도 새로운 반응이 생겨나지 않기 때문에 다양한 원료 물질에 적용할 수 있다(Fig. 5). 또한 하수를 만들어 내지 않기 때문에 바이오디젤 생산 비용을 낮출 수 있다. 또한 반응 과정에서 CO₂를 이용할 수 있

기 때문에 환경적으로 이득이 있다. 상압의 조건에서 400°C 이상에서 1분 동안 반응하게 되면 97% 이상의 전환율을 나타내었다(Fig. 6).

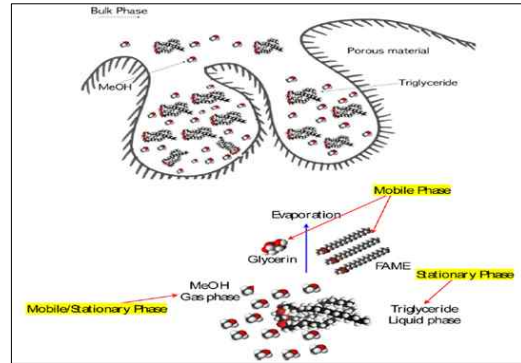


Fig. 5. Illustration of noncatalytic biodiesel conversion [22].

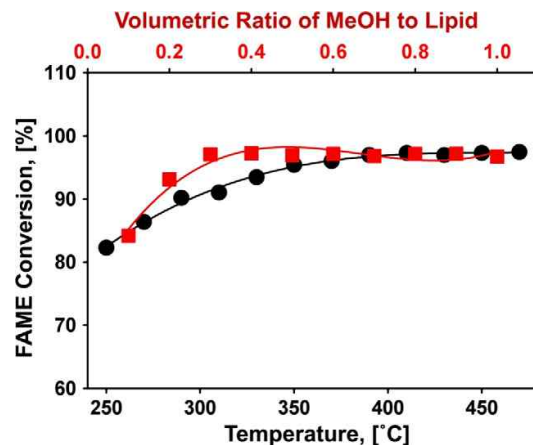


Fig. 6. FAME conversion under the various experimental conditions [19].

2.3. 하수 슬러지의 전이에스테르화 반응에 대한 반응속도론 [5]

1차 슬러지의 유지는 대부분 트리글리세라이드로 구성되어 있고, 일부 디글리세라이드, 모노글리세라이드로 구성되어 있다. 하수 슬러지의 전이에스테르화 반응에 대한 반응속도를 계산하기 위해 모든 FAME는 트리글리세라이드로부터 생산되었다고 가정했다. 트리글리세라이드의 에스테르 교환 반응은 모든 트리글리세라이드 1몰 당 3몰의 메탄올이 필요하며, 이것의 결과로 세 분자의 지방산메틸에스테르와 한 분자의 글리세롤을 얻을 수 있다. 따라서 트리글리세라이드의 시간당

전환율은 다음과 같다.

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k' C_{TG}^{\alpha} C_{methanol}^{\beta} \quad \text{----- (3)}$$

α 와 β 는 각각 트리글리세라이드와 메탄올의 반응차수이며, k' 은 반응속도 상수이다. 액상의 반응 혼합물의 부피에 변화가 없다고 가정할 때 트리글리세라이드, 메탄올의 농도는 초기 농도 (C_{TG0}), 전환율 (X_{TG})의 형태로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{TG} = C_{TG0}(1 - X_{TG}) \quad \text{----- (4)}$$

$$C_{FAME} = 3C_{TG0}X_{TG} \quad \text{----- (5)}$$

FAME의 생성 속도는 다음과 같이 주어졌다.

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = 3kC_{TG}^{\alpha} C_{methanol}^{\beta} \quad \text{----- (6)}$$

C_{FAME} 는 시간 t 에서 반응 혼합물에서 FAME의 농도이다. (4) ~ (6)식을 (3)번 식에 치환하여 넣으면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = \frac{k'}{C_{TG0}} C_{TG0}^{\alpha} (1 - X_{TG})^{\alpha} C_{methanol}^{\beta} \quad \text{----- (7)}$$

메탄올이 트라이글리세라이드에 대해 과량으로 존재한다고 가정하면, 그 농도는 실험이 진행되는 동안 일정하게 유지된다. 상수항인 $\frac{k'}{C_{TG0}} C_{TG0}^{\alpha}$ 를 pseudo-reaction rate constant = k 라고 하면 식 (8)로 단순화 시킬 수 있다.

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = k(1 - X_{TG})^{\alpha} \quad \text{----- (8)}$$

1차 슬러지의 유지가 모두 트리글리세라이드라고 가정한다면, $t = 24$ h에서 트리글리세라이드의 전환율이 최대가 되며, 트리글리세라이드의 초기 농도는 다음과 같이 계산된다.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{C_{FAME}(t \rightarrow \infty)}{3C_{TG0}} \right) = 1 \quad \text{----- (9)}$$

따라서 시간 t 에 대한 전환율은 다음과 같이 표현된다.

$$X_{TG}(t) = \left(\frac{C_{FAME}(t)}{3C_{TG0}} \right) \quad \text{----- (10)}$$

위의 식에 따라 반응 조건에 따른 전환율을 시뮬레이션을 통해 분석한 결과, 온도, 메탄올 대 슬러지의 양의 비율에 따른 전환율의 차이는 크지 않는 것으로 보고되었다. 그러나 H_2SO_4 의 5%(v/v)의 속도 상수는 1%(v/v)에서보다 상당히 높은 것으로 계산되었다. 그러므로 오직 산 촉매의 양만이 하수 슬러지의 트리글리세라이드가 메틸에스테르로 전환되는 속도에 상당한 영향을 미칠 수 있다는 것을 유추할 수 있다[5].

2.4. 하수 슬러지 기반 바이오디젤의 품질 특성

일반 디젤엔진은 연료의 품질 특성에 매우 민감하다. 생산된 바이오디젤은 석유대체연료의 바이오디젤의 품질기준에서 정한 인화점, 수분, 고형불순물, 밀도, 황 함량 및 총 글리세롤 함량 등의 기준을 만족해야 한다. 하수 슬러지에 유리 지방산이 많이 포함되어 있으면 비누화 반응이 일어나 생산물과의 분리가 어려워진다. 이러한 비누화 물질은 바이오디젤과 섞여 반고형의 물질을 형성하여 글리세롤을 분리하거나 세척이 어려우며 바이오디젤의 품질에 영향을 준다. 하수 슬러지로부터 얻은 유리 지방산 성분 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, palmitic acid(19% ~ 27%), oleic acid(20% ~ 33%) 등이 많이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. C_{16} , C_{18} 의 유리 지방산은 대부분 가정에서 버려진 식물성 유지, 동물성 지방에서 유래한 것이고 나머지 지방산들은 박테리아에 의해 생성된 유지들이다 [20,21].

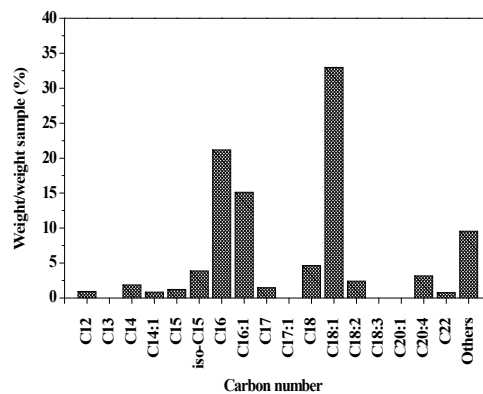


Fig. 7. Fatty acid of neutral lipids [11].

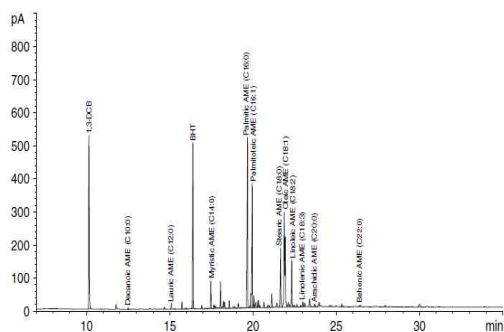


Fig. 8. FAME analysis of the biodiesel produced by in situ transesterification of activated sludge at the optimum condition [10].

Dufreche 등[5,9-10]은 폐수 처리 공장 슬러지로부터 얻은 바이오디젤을 GC로 분석한 결과, palmitic acid(C_{16:0}), palmitoleic acid(C_{16:1}), stearic acid(C_{18:0}), oleic acid(C_{18:1}) 및 linoleic acid(C_{18:2})의 메틸 에스테르를 주로 포함하였는데, 이는 순수한 식물성 기름의 바이오디젤의 구성 성분과 유사한 것이다(Fig. 8). 하지만 폐수

슬러지 바이오디젤에는 트리글리세라이드, 지방산, 인유지, 박테리아성 유지, 왁스, 스테로이드, 테르페노이드, polyhydroxyalkanoates, 탄화수소, 선형 알킬 벤젠, 다환 방향족 탄화수소 등 다양한 화학 성분들이 포함되어 있다. 따라서 하수 슬러지에 포함되어 있는 이러한 화합물들은 유지 추출 혹은 *in-situ* 바이오디젤 생산 공정에서 추출되어야 한다. 바이오디젤을 아무 문제없이 엔진에 사용하기 위해서는 바이오디젤의 품질기준을 만족시켜야 한다. Table 3에 유럽의 EN 14213, 미국의 ASTM D 6751과 한국의 「석유 및 석유대체연료 사업법」에 따른 바이오디젤의 품질기준을 나타내었다.

2.5. 기대 효과 및 전망

한국에서는 하루에 24백만 m³의 하수가 처리되고 있고, 그 중 바다에 처리하는 양이 61.6% 정도이다. 수원시의 하수 처리 시설은 한국에서의 하수 슬러지를 에너지화할 수 있는 처리시설을 구축하여 운전 중에 있고 하수 처리 시설에서의 하수 슬러지의 78%를 refuse-derived fuel (RDF)로 전환하고 있다. RDF는 높은 유지의 함

Table 3. The Quality Standard of Biodiesel

	Korean Limit	EN 14214 Limit	ASTM D6751 Limit
FAME content (wt.%), min.	96.5	96.5	-
Kinematic viscosity (40 °C, mm ² /s)	1.9 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0	1.9 ~ 6.0
Sulfur content (mg/kg), max.	10	10	15
Flash point (°C), min.	120	101	93/130
Density (15 °C, kg/m ³)	860 ~ 900	860 ~ 900	-
Water content (mg/kg), max.	500	500	-
Oxidation stability (110 °C, h), min.	6	8	3
Methanol content (wt.%), max.	0.2	0.2	0.2
Total acid number (mg KOH/g), max	0.50	0.50	0.50
Iodine number (g I/100 g), max.	-	120	-
Total glycerin (wt.%), max.	0.24	0.25	0.24
Monoglyceride (wt.%), max.	0.80	0.7	0.4
Diglyceride (wt.%), max.	0.20	0.2	-
Triglyceride (wt.%), max.	0.20	0.2	-
Free glycerin (wt.%), max.	0.02	0.02	0.02
CFPP (°C)	0	-	-
Cloud point (°C)	-	-	-
Lubricity (HFRR, μm)	-	-	-

량을 보이기 때문에 바이오디젤의 원료로 사용할 수 있다. 만일 한국에서 하수 슬러지를 에너지화 할 수 있다면 연간 40%의 바이오디젤 수요를 대체할 수 있다. 바이오디젤의 생산 비용을 분석해 보면 바이오디젤의 총 비용의 75%는 원료에 해당하고 12%는 반응공정에 해당한다. 따라서 바이오디젤의 경제성을 결정하는 요소는 바이오디젤의 원료가 가장 중요하기 때문에 저비용이면서 현실성 있는 바이오디젤을 생산하기 위해서는 원료의 공급이 가장 중요한 요소이다.

Table 4에서 보는 바와 같이 다양한 바이오매스를 활용하여 바이오디젤을 생산할 경우에 하수 슬러지의 오일 함량이 많은 편이 아니지만 바이오디젤로의 전환되는 수율이 다른 바이오매스에 비해 월등히 높음을 알 수 있다. Fig. 9은 각각의 원료별로 생산된 바이오디젤의 생산 가격을 나타낸 것으로 하수 슬러지를 이용하여 제조된 바이오디젤의 가격은 리터당 0.03 달러(USD)로 다른 식물성 유지를 이용하여 생산된 바이오디젤에 비해 상대적으로 낮다[22]. 현재 추세에 따라 비식량계 자원을 이용해 생산된 미세조류 유래 바이오디젤의 생산 가격의 경우에는 리터당 2.6 달러, 자트로파 바이오디젤은 0.89 달러로 하수 슬러지를 이용하여 제조된 바이오디젤에 비해 높은 값을 나타내었다. 이러한 하수 슬러지의 특징은 현재 직면하고 있는 비식량계 원료 수급 문제와 생산 원가를 낮출 수 있는 장점이다.

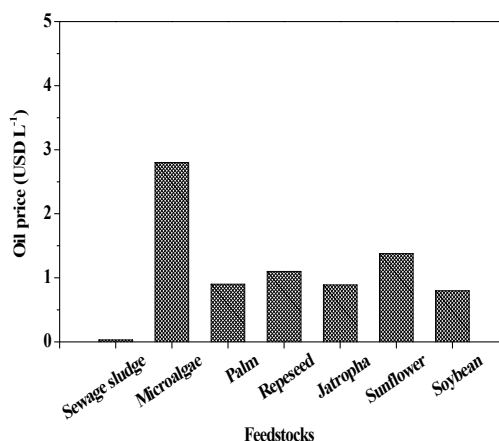


Fig. 9. Price of various oil feedstocks for biodiesel [22].

Table 5는 다양한 식물성 유지를 이용하여 바이오디젤[23-24]과 수첨바이오디젤[25-26]을 생산할 경우에 대한 온실가스 배출량을 EU 지침에서의 온실가스에 관한 지속가능성 기준에 따른 계산식에 의해 계산된 값을 제시하고 있다. 하수 슬러지의 경우에는 폐오일에 속하며 기존의 바이오매스로 이용되는 식물 자원에 비해 재배에 필요한 이산화탄소 배출량이 없으며 가공, 수송에서 배출되는 양도 가장 적은 것으로 알려져 있다. 이를 바탕으로 이산화탄소 저감율을 산정했을 때, 폐오일을 사용하여 바이오디젤을 생산할 경우 약 83%의 이산화탄소 배출량을 줄일 수 있다.

Table 4. All Assumption Used for Economic Feasibility Analysis [22]

Biomass	Oil content (dry basis, %)	Oil yield (dry basis, gm ⁻² day ⁻¹)
Sewage sludge	18-20	1290
Microalgae	20-30	20
Palm	36	3.9
Rapeseed	42	0.65
Jatropha	28	0.67
Sunflower	40	0.47
Soybean	18-20	0.59

Table 5. CO₂ Default of Biodiesel [23]

Biofuel	Biomass	Default (gCO ₂ e/MJ)				Removal rate (%)
		Plantation	processing	Transport	Total	
Biodiesel	Canola	29	22	1	52	38
	Sunflower	18	22	1	41	51
	soybean	19	26	13	58	31
	Palm	14	49	5	68	19
	Waste oil/ fatty oil	0	13	1	14	83
HBD	Canola	30	13	1	44	47
	Sunflower	18	13	1	32	62
	Palm	15	42	5	62	26

3. 결 론

우리나라는 자동차용 경유에 대해 바이오디젤의 혼합비율은 2007년 이후 매년 0.5 부피%씩 상향 조정하여 2013년 현재 전국 주유소를 통하여 바이오디젤 2 부피%가 혼합되어 보급되고 있다. 「석유 및 석유대체연료 사업법」의 경우 품질 기준관련 고시에 의하여 바이오디젤의 혼합 의무화를 규정화하고 있으며, 2015년 7월부터는 ‘신에너지 및 재생에너지 개발 이용 보급 촉진법’에 의하여 신재생에너지 연료 혼합의무화제도 (Renewable Fuel Standard, RFS)를 시행할 예정이다. 이런 측면에서 국내 바이오디젤 확대 보급을 위해서는 원료수급이 중요하게 검토되고 있다. 국내 바이오디젤의 원료는 폐식용유 기반의 국산 원료가 31%를 차지하고 있으며, 부족분에 대해서는 동남아 등지에서 팜유 등으로 69% 비율로 수입에 의존하고 있는 현실이다.

바이오디젤 생산의 주요 원료인 식물성 유지와 동물성 유지는 극히 한정되어 있으며, 연료 외의 다른 사용처와의 경쟁관계에 있다. 그러나 도시 하수 슬러지는 바이오디젤 생산을 위한 유지 자원으로서의 가능성과 잠재성이 큰 것으로 파악되고 있다. 하수 슬러지로부터 바이오디젤 생산을 위한 전처리 및 유지 추출 과정에서 슬러지를 수집, 탈수, 건조시키는 데 많은 비용이 든다. 기존의 산 또는 염기 촉매 하에서 반응시켜 바이오디젤을 생산하는 방법은 이제 고체 촉매를 사용하거나 고온에서 촉매가 없는 상태에서 반응함으로

써 폐수 발생 및 분리 과정을 줄일 수 있으므로 생산 단가를 낮출 수 있다. 하수 슬러지를 이용하여 생산된 바이오디젤은 다른 식물성 유지 또는 동물성 유지로부터 생산된 바이오디젤과 유사한 구성 성분을 나타내므로 경유 대체연료로의 사용이 가능할 것으로 기대된다.

References

1. IEA, "World Energy Outlook", International Energy Agency, (OECD/Paris)(2009).
2. J. -K. Kim, E. S. Yim and C-. S. Jung, Study on comparison of global biofuels mandates policy in transport sector, *New & Renewable Energy*, 7, 18 (2011).
3. J. Durour and D. Iribarren, " Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich waste", *Renew. Energy*, 38, 155-162(2012).
4. J. -K. Kim, E. S. Yim and C-. S. Jung, Study on review sustainability criteria and key approaches for biofuel, *New & Renewable Energy*, 9, 33 (2013).
5. A. Mondala, K. Liang, H. Toghiani, R. Hernandez and T. French, "Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludge", *Bioresour. Technol.*, 100, 1203-1210(2009).

6. M. N. Siddiquee and S. Rohani, "Lipid extraction and biodiesel production from municipal sewage sludges: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15, 1067-1072(2001).
7. D. G. B. Boocock, S. K. Konar, A. Leung and L. D. Ly, " Fuels and chemicals from sewage sludge; 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge", *Fuel*, 71, 1283-1289(1992).
8. E. Jarde, L. Mansuy and P. Faure, "Organic marker in the lipidic fraction of sewage sludge", *Water Research*, 39, 1215-1232 (2005).
9. S. Dufreche, R. Hernandez, T. French, D. Sparks, M. Zappi and E. Alley, "Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel", *J. Am. Oil Chem.*, 84, 181-187(2007).
10. E. Revellame, R. Hernandez, W. French, W. Holmes and E. Alley, "Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 614-620(2010).
11. L. H. Huynh, Q. D. Do, N. S. Kasim and Y. H. Ju, " Isolation and analysis of wax esters from activated sludge", *Bioresour. Technol.*, 102, 9518-9523(2011).
12. G. Pokoo-Aikins, A. Heath, R. A. Mentzer, M. S. Mannan, W. J. Rogers and M. M. El-Halwagi, "A multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel", *J. Loss Prev. Proc. Indus.*, 23, 412-420 (2010).
13. L. H. Huynh, N. S. Kasim and Y. H. Ju, " Extraction and analysis of neutral lipids from activated sludge with and without sub-critical water pre-treatment", *Bioresour. Technol.*, 101, 8891-8896 (2010).
14. M. N. Siddiquee and S. Rohani, "Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge", *Fuel process. Technol.*, 92, 2241-2251(2011).
15. D. Kargbo, " Biodiesel production from municipal sewage sludges", *Energy fuels*, 24, 2791-2794(2010).
16. M. N. Siddiquee, H. Kazemian and S. Rohani, "Biodiesel production from the lipid of wastewater sludge using an acidic heterogeneous catalyst", *Chem. Eng. Technol.*, 34, 1983-1988(2011).
17. D. Kusdiana and S. Saka, "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment", *Bioresour. Technol.*, 91, 289-295(2004).
18. E. E. Kwon, H. Yi, J. Park and J. Seo, "Non-catalytic heterogeneous biodiesel production via a continuous flow system", *Bioresour. Technol.*, 114, 370-374(2012).
19. E. E. Kwon, Y. J. Jeon and H. Yi, "Noncatalytic transformation of the crude of *Chlorella vulgaris* into fatty acid methyl ester (FAME) with charcoal via a thermo-chemical process", *Bioresour. Technol.*, 129, 672-675(2013).
20. K. B. Chipasa and K. Medrzycka, "Characterization of the fate of lipids in activated sludge", *Environ. Sic. Technol.*, 20, 536-542(2008).
21. Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando and J. Kim, "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Process. Technol.*, 12, 1502-1514(2009).
22. E. E. Kwon, S. Kim, Y. J. Jeon and H. Yi, "Biodiesel production from sewage sludge: New paradigm for mining energy from municipal hazardous material", *Environ. Sic. Technol.*, 46, 10222-10228 (2012).
23. J. -K. Kim, E. S. Yim, C. H. Jeon, C. S. Jung and B. H. Han, Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature, *Int. J. Automotive Technology*, 13, 293 (2012).
24. J. -K. Kim, J. Y. Park, C. H. Jeon, K. -I. Min, E. S. Yim and C. S. Jung, Fuel properties of various biodiesels derived vegetable oil, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 30,

- 35 (2013).
25. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim and C. S. Jung, A study on the fuel characteristics of hydrotreated biodiesel (HBD) for alternative diesel fuel, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 28, 508 (2011).
26. J. -K. Kim, C. H. Jeon, E. S. Yim and C. S. Jung, Lubricity characterization of hydrogenated biodiesel as an alternative diesel fuel, *J. of the KSTLE.*, 28, 321 (2012).