



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월03일

(11) 등록번호 10-1565709

(24) 등록일자 2015년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10L 5/46 (2006.01) C02F 11/04 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0123401

(22) 출원일자 2014년09월17일

심사청구일자 2014년09월17일

(56) 선행기술조사문헌

고려대 석사학위 논문(하수슬러지로부터 바이오디젤의 생산 및 잔류부산물 에너지원 활용가능성 연구, 2011.12)*

JP2002153844 A*

KR101436428 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이재우

서울특별시 강남구 도곡로78길 22, 107동 2303호

최오경

경기도 용인시 수지구 상현로 27, 173동 304호

(74) 대리인

한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

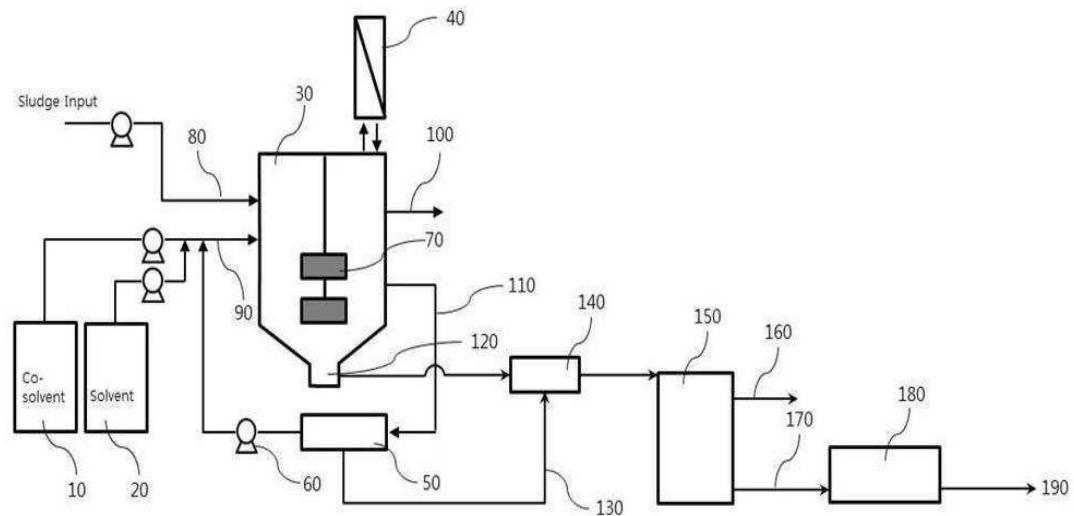
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 제조하는 방법 및 제조장치

(57) 요약

본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 고효율 복합연료인 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 순차적으로 제조하는 방법 및 제조장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

(1)함수율 0 내지 10%로 건조된 하·폐수 슬러지;

알코올 용매, 및 산촉매 또는 염기촉매를 혼합한 혼합 용액; 및

조용매를 반응조(30)에 주입하여 전이 에스테르화 반응을 시키는 단계로,

상기 하·폐수 슬러지 및 혼합 용액은 1:5 초과 20 미만의 중량:부피비로 혼합되고, 전이 에스테르화 반응 중 발생하는 용매 및 조용매의 혼합 증기는 냉각기에서 응축되어 반응조로 재순환하는 단계;

(2)상기 전이 에스테르화 반응 생성물로부터 바이오디젤, 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 분리하여 바이오디젤을 회수하는 단계;

(3)상기 분리된 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 혐기성 소화조(150)로 주입하여 혐기성 소화 반응을 시키는 단계로, 30 내지 55℃의 온도, 0.05 내지 0.5kgVSS/m³·d의 슬러지 부하량 및 10 내지 50일의 체류시간의 조건으로 혐기성 소화 반응을 시키는 단계;

(4)상기 혐기성 소화 반응 생성물로부터 바이오가스 및 소화 슬러지를 분리하여 바이오가스를 회수하는 단계; 및

(5)상기 분리된 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 제조하는 단계;를 포함하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 (1)단계의 혼합 용액은 용매 및 산 또는 염기 촉매를 1:0.01 내지 0.05의 부피비로 혼합한 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 용매는 메탄올, 에탄올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 혼합 용액과 조용매는 1:0.2 내지 1의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 조용매는 톨루엔, 자일렌, 헥산 및 클로로폼으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 조용매로 상기 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 경우, 80 내지 110℃의 온도로 4 내지 8시간 동안 전이 에스테르화 반응을 시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 조용매로 상기 헥산 및 클로로폼으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 경우, 40 내지 70℃의 온도로 4 내지 8시간 동안 전이 에스테르화 반응을 시키는 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 (2)단계의 수용성 액상 부산물은 용매 회수조(50)에서 용매가 분리된 후, (3)단계의 혐기성 소화조(150)로 주입되는 것을 특징으로 하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

상단에 조용매 저장조(10) 및 용매 저장조(20)로부터의 조용매 및 용매를 주입하는 용매 주입부(90), 하·폐수 슬러지 주입부(80) 및 냉각기(40)를 포함하고,

중단에 바이오디젤 배출부(100) 및 상기 바이오디젤 배출부 하부에 수용성 액상 부산물 배출부(110)를 포함하고,

하단에 잔류 고형물 배출부(120)를 포함하고,

내부에 교반기(70)를 포함하는 반응조(30);

상기 반응조(30)로부터 배출된 수용성 액상 부산물로부터 용매를 회수하고 잔류 액상 부산물을 배출하는 용매 회수조(50);

상기 반응조(30)로부터 배출된 잔류 고형물 및 상기 용매 회수조(50)로부터 배출된 잔류 액상 부산물이 저장되는 가용화 슬러지 균등 저장조(140);

상기 가용화 슬러지 균등 저장조(140)로부터 배출된 잔류 고형물 및 잔류 액상 부산물이 투입되고, 상단에 바이오가스 배출부(160) 및 하단에 소화 슬러지 배출부(170)를 포함하는 혐기성 소화조(150); 및

상기 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 배출하는 탈수·건조 장치(180);를 포함하는 청구항 1의 방법에 의한 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 순차적으로 제조하는 방법 및 제조장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하·폐수 처리과정에서 생성되는 슬러지는 국내에서도 연간 약 300만 톤 가량으로 꾸준히 발생하고 있으며, 발생량은 매년 증가하는 추세이다. 그러나 2012년 런던협약 발효 이후 슬러지의 해양투기 및 직매립이 금지되었으며, 현재 국내 하수 슬러지는 전면 육상 공공처리시설 및 민간위탁 시설에서 처리 및 재활용되고 있으나, 의존도가 높았던 해양투기에 대한 충분한 대체기술 부족으로 인하여 하수 슬러지를 안정적으로 처리 및 처분할 수 있는 기술적 수요가 시급한 상황이다.

[0003] 최근에는 기후변화 및 에너지 수요 증가에 대한 대응으로서 하수 슬러지를 포함한 유기성 폐기물의 연료화 방안이, 에너지원이 제한적인 국내 실정을 감안할 때 매우 매력적인 대안으로 제시되고 있으며, 이에 따라 환경부의 에너지화 전략은 하수 슬러지의 혐기성 소화 및 고형 연료화에 초점이 맞추어져 있는 상황이다.

[0004] 한편, 혐기성 소화 기술의 경우 국내 68개의 공공하수처리시설에서 설치되어 운영 중이며, 향후 27개소의 추가 설치가 계획되어 있는 등 가장 상용화된 슬러지 에너지화 기술로서 큰 관심을 받고 있으며, 소화조의 운전성능이 안정적으로 유지될 경우 전국적으로 약 670,000 m³/일의 소화가스를 생산할 수 있다. 하지만, 혐기성 소화 기술 공정의 특성상 운전상의 문제 발생시 즉각적인 대처가 어렵고, 회복이 어려우며, 기술력의 부재로 인하여 대부분의 혐기성 소화 시설에서 정상적인 운전에 많은 어려움을 겪고 있는 상황이다.

[0005] 또한, 고형 연료화 기술의 경우 국내 23개소 연료화 시설에서 약 1,017 톤/일의 고형 연료를 생산하고 있다. 그러나 고형 연료화 기술 역시 하수 슬러지의 수분함량을 10% 이하로 저하하기 위해 하수처리시설에서 운영중인

탈수 설비 이외에 과다한 에너지가 사용되는 건조설비의 추가가 필요하고, 건조 설비 운영 시 악취 등의 민원문제가 심각하기 때문에 이를 극복할 수 있는 새로운 기술개발이 시급한 상황이다.

- [0006] 한편, 혐기성 소화는 슬러지내 유기물 성분을 혐기성 조건에서 다양한 미생물의 분해작용에 의하여 (1)고형상의 유기물을 가수분해하여 액상화하는 과정, (2)아세트산, 프로피온산, 부틸산 등의 휘발성 유기산을 생성하는 과정, (3)상기 유기산을 아세트산 및 수소 가스로 분해하는 과정, (4)상기 산물을 최종적으로 메탄으로 생성하는 과정으로 구성된다.
- [0007] 하수 슬러지 중 1차 슬러지 이외에 폐활성 슬러지인 2차 슬러지에는 인지질(phospholipids)로 구성된 세포벽을 가지는 미생물들이 대부분을 차지하고 있으며, 미생물의 세포벽은 생물학적으로 분해가 쉽게 이루어지지 않아 혐기성 소화시 가수분해과정이 오래 소요되어 메탄 생성량과 메탄 생성속도의 율속단계로 작용하는 것이 일반적이다.
- [0008] 이처럼 2차 슬러지를 혐기성 소화하는 경우 1차 슬러지에 비해 소화효율이 떨어지는 문제가 있어 혐기성 소화단계 이전에 물리적, 화학적, 열적 처리 등을 통해 가수분해 효율을 향상시키는 가용화 단계가 필수적으로 적용되고 있다.
- [0009] 한편, 1차 슬러지내 존재하는 지질, 오일, 그리스 성분(Fat, oil and grease; FOG)은 혐기성 소화시 소화조내 스컴으로 존재함으로써 혐기성 소화공정의 운영에 영향을 미친다.
- [0010] 최근 미국을 중심으로 하수 혹은 하수 슬러지에 존재하는 오일성분을 전이 에스테르화 반응을 통해 바이오디젤로 전환하는 시도가 이루어지고 있다. 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤 회수는 바이오가스에 비해 수송과 보관이 용이하고, 적용성과 품질이 우수한 바이오연료를 확보할 수 있다는 점에서 각광을 받고 있는 기술이다.
- [0011] 그러나 국내외 모두 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤을 회수하는 기술 개발은 시작되었으나, 이를 기존의 슬러지 혐기성 소화공정 및 고형 연료화 공정과 연계하여 복합 바이오연료(바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료)를 생산하는 방법은 아직까지 연구된 바가 없다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Dufreche, S., R. Hernandez, T. French, D. Sparks, M. Zappi, and E. Alley. 2007. "Extraction of Lipids from Municipal Waste Water Plant Micro Organisms for Production of Biodiesel". Journal of Am. Oil. Chem Soc. 84(2): 181-187.
- (비특허문헌 0002) Haas, M., K. Scott, T. Foglia, and W. Mariner. 2007. "The General Applicability of in situ Transesterification for the Production of Fatty Acid Esters from a Variety of Feedstocks". J. Am. Oil Chem. Soc. 84 (10); 963-970.
- (비특허문헌 0003) Qian, J., F. Warg, S. Liu, and Z. Yun. 2008. "In situ Alkaline Transesterification Seed Meal". Bioresour. Technol. 99(18):9009-9012.
- (비특허문헌 0004) O.K. Choi, J.S. Song, D.K. Cha and J.W. Lee. 2014. "Biodiesel production from wet municipal sludge: Evaluation of in situ transesterification using xylene as a cosolvent". Bioresour. Technol. 166:51-56.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 바이오연료인 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하며, 보다 자세하게는 하·폐수 슬러지에 포함되어 있는 지질 또는 지방산을 전이 에스테르화 반응을 시켜 먼저 바이오디젤을 제조하고, 지방산이 제거된 잔류 고형물 및 수용성 액상 부산물을 혐기성 소화 과정을 통해 바이오가스를 제조하며, 마지막으로 혐기성 소화 후 남은 소화 슬러지를 건조하여 고형 연료를 제조하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 순차적으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤 및 바이오가스의 회수 효율 및 생산을 극대화할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 바이오연료인 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0017] 본 발명은 (1)탈수 또는 건조된 하·폐수 슬러지;

[0018] 알코올 용매 및 산촉매 또는 염기촉매를 혼합한 혼합 용액; 및

[0019] 조용매를 반응조(30)에 주입하여 전이 에스테르화 반응을 시키는 단계로,

[0020] 상기 하·폐수 슬러지 및 혼합 용액은 1:5 초과 20 미만의 중량:부피비로 혼합되는 단계;

[0021] (2)상기 전이 에스테르화 반응 생성물로부터 바이오디젤, 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 분리하여 바이오디젤을 회수하는 단계;

[0022] (3)상기 분리된 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 혐기성 소화조(150)로 주입하여 혐기성 소화 반응을 시키는 단계;

[0023] (4)상기 혐기성 소화 반응 생성물로부터 바이오가스 및 소화 슬러지를 분리하여 바이오가스를 회수하는 단계; 및

[0024] (5)상기 분리된 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 제조하는 단계;를 포함하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상단에 조용매 저장조(10) 및 용매 저장조(20)로부터의 조용매 및 용매를 주입하는 용매 주입부(90), 하·폐수 슬러지 주입부(80) 및 냉각기(40)를 포함하고,

[0026] 중단에 바이오디젤 배출부(100) 및 상기 바이오디젤 배출부 하부에 수용성 액상 부산물 배출부(110)를 포함하고,

[0027] 하단에 잔류 고형물 배출부(120)를 포함하고,

[0028] 내부에 교반기(70)를 포함하는 반응조(30);

[0029] 상기 반응조(30)로부터 배출된 수용성 액상 부산물로부터 용매를 회수하고 잔류 액상 부산물을 배출하는 용매 회수조(50);

[0030] 상기 반응조(30)로부터 배출된 잔류 고형물 및 상기 용매 회수조(50)로부터 배출된 잔류 액상 부산물이 저장되는 가용화 슬러지 균등 저장조(140);

[0031] 상기 가용화 슬러지 균등 저장조(140)로부터 배출된 잔류 고형물 및 잔류 액상 부산물이 투입되고, 상단에 바이오가스 배출부(160) 및 하단에 소화 슬러지 배출부(170)를 포함하는 혐기성 소화조(150); 및

[0032] 상기 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 배출하는 탈수·건조 장치(180);를 포함하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 제조하는 방법은, 최적화된 전이 에스테르화 반응 조건으로 하·폐수 슬러지에 존재하는 지질 또는 지방산을 바이오디젤로 회수할 수 있으며, 생분해성이 낮은 지질 또는 지방산의 제거로 인하여 전이 에스테르화 반응 후 남은 잔류 고형물 및 수용성 액상 부산물의 혐기성 소화 효율을 향상시켜, 슬러지 감량 및 높은 수율의 바이오가스를 생산할 수 있다.

[0034] 또한, 바이오가스 생산 후 남은 소화 슬러지의 양이 감소함으로써, 하·폐수 슬러지 처리 비용 및 고형 연료 생산을 위한 건조 비용을 저감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조장치이다.
- 도 2는 본 발명의 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 바이오디젤의 지방산 메틸에스테르의 함량을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 3 내지 4 및 비교예 3 내지 5의 시간에 따른 누적 메탄 생성량을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 5 및 비교예 6의 시간에 따른 메탄 생성량을 나타낸 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0036] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0037] 본 발명은 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 방법에 관한 것으로, 하기 단계를 거쳐 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 순차적으로 제조할 수 있다.
- [0038] (1)탈수 또는 건조된 하·폐수 슬러지;
- [0039] 알코올 용매 및 산촉매 또는 염기촉매를 혼합한 혼합 용액; 및
- [0040] 조용매를 반응조(30)에 주입하여 전이 에스테르화 반응을 시키는 단계로,
- [0041] 상기 하·폐수 슬러지 및 혼합 용액은 1:5 초과 20 미만의 중량:부피비로 혼합되는 단계;
- [0042] (2)상기 전이 에스테르화 반응 생성물로부터 바이오디젤, 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 분리하여 바이오디젤을 회수하는 단계;
- [0043] (3)상기 분리된 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 혐기성 소화조(150)로 주입하여 혐기성 소화 반응을 시키는 단계;
- [0044] (4)상기 혐기성 소화 반응 생성물로부터 바이오가스 및 소화 슬러지를 분리하여 바이오가스를 회수하는 단계; 및
- [0045] (5)상기 분리된 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 제조하는 단계; 를 포함하여 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 제조할 수 있다.
- [0046] 상기 (1)단계는 알코올 용매; 산 또는 염기 촉매; 및 조용매;를 이용하여 하·폐수 슬러지를 전이 에스테르화 반응을 시키는 단계이다.
- [0047] 본 발명에서 사용하는 하·폐수 슬러지는 하·폐수 찌꺼기인 1차 슬러지 및 생물학적 공정에서 사용된 미생물이 주성분인 폐활성 슬러지 즉, 2차 슬러지를 포함하며, 2차 슬러지만을 사용할 경우, 바이오디젤의 수율을 증가시킬 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 하·폐수 슬러지는 함수율 70 내지 85 중량%로 탈수한 슬러지 또는 탈수 후 건조 과정을 거친 건조 슬러지일 수 있으며, 바이오디젤의 수율을 증가시키기 위해서 함수율 0 내지 10 중량%의 건조 슬러지를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 상기 알코올 용매에 산 또는 염기 촉매를 첨가함으로써, 전이 에스테르화 반응의 초기 반응속도를 높여줄 수 있다. 상기 알코올 용매 및 산 또는 염기 촉매는 1:0.01 내지 0.05의 부피비로 혼합하여 혼합용액으로 사용하는 것이 바람직하며, 상기 범위에서 바이오디젤을 높은 수율로 얻을 수 있으며, 상기 범위 내에서 산 또는 염기 촉매의 양이 증가할수록 바이오디젤을 보다 높은 수율로 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 알코올 용매는 메탄올, 에탄올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 산 촉매는 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 황산, 염산 및 술폰산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하며, 보다 바람직하게는 황산을 사용한다. 또한, 염기 촉매도 그 종류를 특

별히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 메톡시화나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용한다.

[0052] 상기 하·폐수 슬러지 및 혼합 용액은 1:5 초과 20 미만의 중량(g):부피(mL)비로 혼합하여 사용하는 것이 특징이며, 상기 범위 내에서 바이오디젤을 높은 수율로 얻을 수 있다.

[0053] 상기 조용매는 헥산, 클로로폼, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용한다. 상기 조용매는 전이 에스테르화 반응시, 소수성 오일이나 지방산 성분이 소수성인 조용매로 이동하여 잔류함으로써, 하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤의 성분인 지방산 메틸에스테르를 용이하게 분리시킬 수 있으며, 사용하는 용매의 양도 감소시킬 수 있다.

[0054] 또한, 상기 혼합용액과 조용매는 1:0.2 내지 1의 부피비로 혼합하며, 바람직하게는 1:0.25 내지 0.4로 혼합한다. 상기 1:0.2 내지 1의 부피비로 혼합할 경우, 전이 에스테르화 반응으로 추출된 소수성 오일 및 지방산 성분을 조용매로 최대한 이동시킬 수 있다.

[0055] 상기 (1)단계의 전이 에스테르화 반응은 조용매로 비등점이 낮은 헥산 또는 클로로폼을 사용할 경우, 40 내지 70℃의 온도에서 4 내지 8시간 동안 반응시키면 바이오디젤의 수율을 최대로 증가시킬 수 있으며, 50 내지 60℃의 온도로 반응시키는 것이 보다 바람직하다.

[0056] 또한, 함수율이 높은 하·폐수 슬러지를 사용할 경우, 조용매로 물보다 비등점이 높은 톨루엔 또는 자일렌을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 톨루엔 또는 자일렌을 사용하면 수분에 의한 가역반응을 최소화할 수 있어 바이오디젤의 수율을 높일 수 있다. 이 때의 전이 에스테르화 반응 조건은 80 내지 110℃의 온도에서 4 내지 8시간 동안 반응을 시키는 것이 바람직하며, 헥산 또는 클로로폼과 같은 저비등점 조용매를 이용하였을 경우와 비슷한 수율의 바이오디젤을 얻을 수 있다.

[0057] 상기 (2)단계는 상기 (1)단계의 전이 에스테르화 반응 생성물로부터 바이오디젤, 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 분리하고, 바이오디젤을 회수하는 단계로, 상기 (1)단계의 전이 에스테르화 반응 중 발생하는 용매 및 조용매의 혼합 증기는 냉각기(40)에서 냉각 및 응축되어 반응조(30)로 재순환된다.

[0058] 전이 에스테르화 반응 완결 후, 교반기(70)의 작동을 멈추면, 전이 에스테르화 반응으로 추출된 소수성 오일 및 지방산 성분과 혼합된 조용매층, 글리세롤 등의 수용성 반응 부산물과 잔류 용매가 혼합된 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물의 세 층으로 층이 분리되며, 중력침강방법으로 상기 세 층을 분리할 수 있다.

[0059] 상기 전이 에스테르화 반응을 통하여 하·폐수 슬러지에 포함되어 있는 오일, 지방산 및 인지질로 구성된 세포벽을 가지는 미생물의 세포벽이 지방산 메틸에스테르 형태로 전환되어 바이오디젤을 생산할 수 있다. 이 때, 상기 생성된 바이오디젤은 조용매층에 포함되어 있으며, 반응조(30) 중단의 바이오디젤 배출부(100)에서 회수될 수 있다. 또한, 바이오디젤의 순도를 높이기 위하여 조용매 분리과정을 추가로 수행할 수 있다.

[0060] 상기 수용성 액상 부산물은 반응조(30) 중단의 수용성 액상 부산물 배출부(110)에서 회수되어 용매 회수조(50)에서 용매와 분리된 후, 잔류 액상 부산물 배출부(130)를 통해 가용화 슬러지 균등 저장조(140)로 공급된다.

[0061] 또한, 상기 잔류 고형물은 반응조(30) 하단의 잔류 고형물 배출부(120)를 통하여 회수되어 가용화 슬러지 균등 저장조(140)로 공급된다. 따라서, 상기 가용화 슬러지 균등 저장조(140)에는 수용성 액상 부산물의 용매가 분리된 잔류 액상 부산물 및 잔류 고형물이 저장된다.

[0062] 상기 (3)단계는 분리된 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물을 혐기성 소화조(150)로 주입하여 혐기성 소화 반응을 시키는 단계이다.

[0063] 일반적으로 하·폐수 슬러지 중 2차 슬러지에는 인지질로 구성된 세포벽을 가지는 미생물들이 대부분을 차지하고 있으며, 미생물의 세포벽은 생화학적으로 분해가 쉽게 이루어지지 않아 혐기성 소화의 시간이 오래 걸린다. 따라서, 2차 슬러지를 혐기성 소화시키는 경우는 1차 슬러지에 비해 소화 효율이 떨어지는 문제가 있어 혐기성 소화 이전에 가수분해 효율을 향상시키는 가용화 단계가 필수적으로 필요하다.

[0064] 본 발명에서는 상기 (1)단계에서 하·폐수 슬러지의 전이 에스테르화 반응으로 인지질 및 지방산을 지방산 메틸 에스테르로 전환시켜 바이오디젤을 제조함으로써, 인지질 및 지방산을 선택적으로 제거하여 혐기성 소화 성능을

향상시킬 수 있다.

- [0065] 상기 혐기성 소화는 30 내지 55℃의 온도, 0.05 내지 0.5kg VSS/m³·d의 슬러지 부하량 및 10 내지 50일의 체류 시간의 조건으로 혐기성 소화 반응을 시킬 수 있다.
- [0066] 상기 (1)단계의 전이 에스테르화 반응으로 인한 인지질 및 지방산의 선택적 제거 및 상기 혐기성 소화 조건으로 인하여, 상기 (3)단계에서는 높은 혐기성 소화 효율 및 바이오가스 생산 수율을 얻을 수 있다.
- [0067] 상기 (4)단계는 혐기성 소화 반응 생성물로부터 바이오가스 및 소화 슬러지를 분리하여 바이오가스를 회수하는 단계이다.
- [0068] 상기 (3)단계의 혐기성 소화 반응 후, 바이오가스가 생성되며, 생성된 바이오가스는 혐기성 소화조(150)의 바이오가스 배출부(160)를 통해 얻을 수 있다. 또한, 바이오가스 생성 후 남은 소화 슬러지는 혐기성 소화조(150)의 소화 슬러지 배출부(170)를 통해 배출되어, 바이오가스 및 소화 슬러지를 분리 및 회수할 수 있다.
- [0069] 상기 (5)단계는 분리된 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 제조하는 단계로, 소화 슬러지 배출부(170)로부터 배출된 소화 슬러지를 탈수·건조 장치(180)로 주입시켜 탈수 및 건조 과정을 통하여 최종적으로 고형 연료를 얻을 수 있다.
- [0070] 따라서, 본 발명은 복합연료인 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 순차적으로 제조할 수 있으며, 전이 에스테르화 반응 조건, 전이 에스테르화 반응으로 인한 지방산 및 인지질의 선택적 제거 및 혐기성 소화 조건 등으로 인하여 높은 수율의 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료를 얻을 수 있다.
- [0071] 또한, 본 발명은 상단에 조용매 저장조(10) 및 용매 저장조(20)로부터의 조용매 및 용매를 주입하는 용매 주입부(90), 하·폐수 슬러지 주입부(80) 및 냉각기(40)를 포함하고,
- [0072] 중단에 바이오디젤 배출부(100) 및 상기 바이오디젤 배출부 하부에 수용성 액상 부산물 배출부(110)를 포함하고,
- [0073] 하단에 잔류 고형물 배출부(120)를 포함하고,
- [0074] 내부에 교반기(70)를 포함하는 반응조(30);
- [0075] 상기 반응조(30)로부터 배출된 수용성 액상 부산물로부터 용매를 회수하고 잔류 액상 부산물을 배출하는 용매 회수조(50);
- [0076] 상기 반응조(30)로부터 배출된 잔류 고형물 및 상기 용매 회수조(50)로부터 배출된 잔류 액상 부산물이 저장되는 가용화 슬러지 균등 저장조(140);
- [0077] 상기 가용화 슬러지 균등 저장조(140)로부터 배출된 잔류 고형물 및 잔류 액상 부산물이 투입되고, 중단에 바이오가스 배출부(160) 및 하단에 소화 슬러지 배출부(170)를 포함하는 혐기성 소화조(150); 및
- [0078] 상기 소화 슬러지를 탈수 및 건조하여 고형 연료를 배출하는 탈수·건조 장치(180);를 포함하는 바이오디젤, 바이오가스 및 고형 연료의 제조 장치(도 1)에 관한 것이다.
- [0079] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] <하·폐수 슬러지로부터 바이오디젤 제조>
- [0081] 실시예 1. 2차 하수 슬러지로부터 바이오디젤 제조

- [0082] 하수 처리과정에서 발생하는 2차 하수 슬러지를 80℃에서 건조하여 함수율을 5% 미만이 되도록 조절한 후, 25 g 을 플라스크에 주입하였다.
- [0083] 메탄올에 황산이 5% 부피비로 첨가된 혼합용액 375 mL과 헥산 150 mL를 추가로 플라스크에 주입한 후, 상기 용 매들을 2차 하수 슬러지와 혼합하였다.
- [0084] 이 후, 55℃의 온도로 8시간 동안 전이 에스테르화 반응을 시켜주었으며, 가열 과정 중 발생하는 메탄올 및 헥 산의 혼합 증기를 냉각기에서 응축시킨 후 플라스크로 재순환되게 하였다.
- [0085] 전이 에스테르화 반응 완결 후, 중력 침강법을 이용하여 바이오디젤, 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물로 분 리하여 바이오디젤을 제조하였다.

[0086] **실시예 2. 1, 2차 혼합 하수 슬러지로부터 바이오디젤 제조**

- [0087] 함수율이 85%인 탈수된 1, 2차 혼합 하수 슬러지를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 바이오디 젠을 제조하였다.

[0088] **비교예 1.**

- [0089] 메탄올에 황산이 5% 부피비로 첨가된 혼합용액 125 mL, 헥산을 50 mL로 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2 와 동일하게 바이오디젤을 제조하였다.

[0090] **비교예 2.**

- [0091] 메탄올에 황산이 5% 부피비로 첨가된 혼합용액 500 mL, 헥산을 200 mL로 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2 와 동일하게 바이오디젤을 제조하였다.

[0092] **실험예 1. 하·폐수 슬러지의 함수율 및 혼합용액 주입량에 따른 바이오디젤의 수율 비교**

- [0093] 하·폐수 슬러지의 함수율 및 혼합용액 주입량에 따른 바이오디젤 수율을 비교하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0094]

구분	슬러지 함수율	혼합용액 주입량(mL)	헥산 주입량 (mL)	바이오디젤 수율 (%)
실시예 1	5% 미만	375	150	9.54
실시예 2	85%	375	150	5.38
비교예 1	85%	125	50	5.08
비교예 2	85%	500	200	4.44

- [0095] 하수 슬러지와 용매의 혼합 비율을 1:15(중량:부피비)로 사용한 실시예 1 및 2의 경우, 1:5 및 1:20으로 사용한 비교예 1 및 2에서 보다 높은 바이오디젤 수율을 보였다.

- [0096] 또한, 함수율 5% 미만으로 건조된 하수 슬러지를 사용한 실시예 1은 함수율 85%의 탈수된 하수 슬러지를 사용한 실시예 2와 비교하여 월등히 높은 바이오디젤 수율을 얻었으며, 바이오디젤의 높은 지방산 메틸에스테르 함량을 보였다(도 3).

- [0097] 상기 표 1의 결과를 통하여, 하수 슬러지와 용매의 혼합 비율에 따라 얻어지는 바이오디젤의 수율이 의존되며, 하수 슬러지의 함수율이 낮을수록 높은 수율의 바이오디젤을 생산할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0098] **<바이오디젤 추출 후 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물로부터 바이오 가스 제조>**

[0099] **실시예 3. 잔류 고형물의 혐기성 소화**

[0100] 전이 에스테르화 반응 후 발생되는 잔류 고형물을 CODcr 농도로 1,000 mg/L가 되도록 희석하여 160 mL 시험병에 주입하였다. 이 후, 혐기성 소화 미생물의 성장을 위한 Nutrient, Mineral, buffer를 혼합한 영양배지 40 mL 및 혐기성 소화 미생물 접종을 위한 소화 슬러지 10 mL을 주입하여 잔류 고형물과 혼합한 후 증류수로 120 mL까지 희석하였다. 주입이 끝난 시험병을 밀봉한 후 질소를 주입하여 시험병 내부를 혐기성 상태로 만든 후 35℃ 항온 교반기에서 중온 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스 발생이 종료될 때까지 실험을 진행하였다.

[0101] **실시예 4. 수용성 액상 부산물의 혐기성 소화**

[0102] 전이 에스테르화 반응 후 발생되는 수용성 액상 부산물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스 발생이 종료될 때까지 실험을 진행하였다.

[0103] **비교예 3.**

[0104] 전이 에스테르화 반응을 거치지 않은 탈수된 1, 2차 혼합 하수 슬러지를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스 발생이 종료될 때까지 실험을 진행하였다.

[0105] **비교예 4.**

[0106] 하수 슬러지 대신 메탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스 발생이 종료될 때까지 실험을 진행하였다.

[0107] **비교예 5.**

[0108] 하수 슬러지 대신 글루코스를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스 발생이 종료될 때까지 실험을 진행하였다.

[0109] **실험예 2. 전이 에스테르화 반응에 따른 혐기성 소화 효율 비교**

[0110] 전이 에스테르화 반응으로 발생되는 잔류 고형물 및 수용성 액상 부산물, 전이 에스테르화 반응을 거치지 않은 탈수 슬러지, 메탄올 및 글루코스의 혐기성 소화 효율을 비교하기 위해 바이오가스의 성분인 메탄 발생량을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0111]

구분	이론적 메탄 발생량 (mL)	실제 메탄 발생량 (mL)	메탄 전환율 (%)
실시예 3	47.4	38.56	81.3
실시예 4	47.4	22.38	47.2
비교예 3	47.4	18.73	39.5
비교예 4	47.4	19.89	41.9
비교예 5	47.4	39.79	83.9

[0112] 상기 실시예 3 내지 4 및 비교예 3 내지 5에 주입된 전이 에스테르화를 거친 하수 슬러지, 전이 에스테르화를 거치지 않은 하수 슬러지, 메탄올 및 글루코스의 양은 동일하므로, 이론적 메탄 발생량은 47.4mL로 동일하다.

[0113] 그러나, 글루코스를 사용한 비교예 5의 결과를 제외하고는 실시예 3 및 4에서 실제 메탄 발생량이 높았으며, 메탄 전환율도 비교예 3 및 4와 비교하였을 때 높은 것을 알 수 있었다.

[0114] 또한, 실시예 3의 잔류 고형물이 실시예 4의 수용성 액상 부산물보다 메탄 발생량 및 메탄 전환율이 높은 것을 알 수 있었다.

[0115] 상기 표 2의 결과를 토대로 3-parameter Gompertz model 분석을 실시하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었으며, 시간에 따른 메탄 생성량을 도 4에 나타내었다.

표 3

구분	최대 메탄 발생량 (mL)	메탄 발생 속도 (mL/hr)	지연 시간 (hr)
실시예 3	37.84	0.24	46.01
실시예 4	22.25	0.14	87.60
비교예 3	20.39	0.11	103.42
비교예 4	22.16	0.06	17.64
비교예 5	37.92	0.31	124.40

[0117] 비교예 5를 제외하고는 실시예 3 및 4의 최대 메탄 발생량이 비교예 3 및 4에 비하여 우수한 것을 알 수 있었으며, 메탄 발생 속도 또한 빠른 것을 알 수 있었다.

[0118] 비교예 3은 메탄 발생 속도가 느리며, 지연 시간이 길게 측정되었으며, 비교예 4는 지연 시간은 짧았으나, 메탄 발생 속도가 가장 느렸다. 또한, 비교예 5는 최대 메탄 발생량 및 메탄 발생 속도가 우수하였지만, 지연 속도가 124.40으로 가장 느려 메탄 발생 효율이 좋지 못하다는 것을 알 수 있었다.

[0119] 따라서, 전이 에스테르화 반응을 거친 하수 슬러지를 사용하면, 바이오가스를 효율적으로 생산할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 3의 잔류 고형물이 실시예 4의 수용성 액상 부산물보다 바이오가스를 보다 효율적으로 생산한다는 것을 알 수 있었다.

[0120] 실시예 5. 바이오디젤 추출 후 수용성 액상 부산물 및 잔류 고형물로부터 바이오가스 제조

[0121] 1 L 삼각 플라스크에 혐기성 소화 미생물의 성장을 위한 Nutrient, Mineral, buffer를 혼합한 영양배지 400 mL 및 혐기성 소화 미생물 접종을 위한 소화 슬러지 100 mL을 주입한 후 증류수로 1 L까지 희석하였다.

[0122] 이 후, 가용화 슬러지 균등저장조에서 혼합되는 전이 에스테르화 반응 후의 잔류 고형물 및 수용성 액상 부산물을 유기물부하 $0.1 \text{ kg VSS/m}^3 \cdot \text{d}$ 가 되도록 주입하여 35℃ 항온 교반기에서 중온 혐기성 소화를 진행하였다. 이때, 슬러지 체류시간은 40일로 유지되도록 하였으며, 1:1의 중량비로 혼합된 잔류 고형물 및 수용성 액상 부산물을 연속 주입 하여 바이오가스를 제조하였다.

[0123] 비교예 6.

[0124] 전이 에스테르화 반응을 거치지 않은 탈수된 1, 2차 하수 슬러지를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 혐기성 소화를 진행하여 바이오가스를 제조하였다.

[0125] 실험예 3. 전이 에스테르화 반응에 따른 혐기성 소화 비교

[0126] 전이 에스테르화 반응 후, 가용화 슬러지 균등저장조에서 회수되는 잔류고형물 및 수용성 액상 부산물의 혐기성 소화 효율과, 전이 에스테르화 반응을 거치지 않은 탈수 슬러지의 혐기성 소화 효율을 비교하기 위해 메탄 발생량, VSS 감소량 및 COD 감소량을 측정하여 하기 표 4에 나타내었으며, 시간에 따른 메탄 생성량을 도 5에 나타내었다.

표 4

	메탄 발생량 (mL/g VSS · d)	VSS 감소량 ($\text{g VSS/m}^3 \cdot \text{d}$)	COD 감소량 ($\text{g COD/m}^3 \cdot \text{d}$)
실시예 5	0.500	140.00	123.65
비교예 6	0.065	55.00	23.75

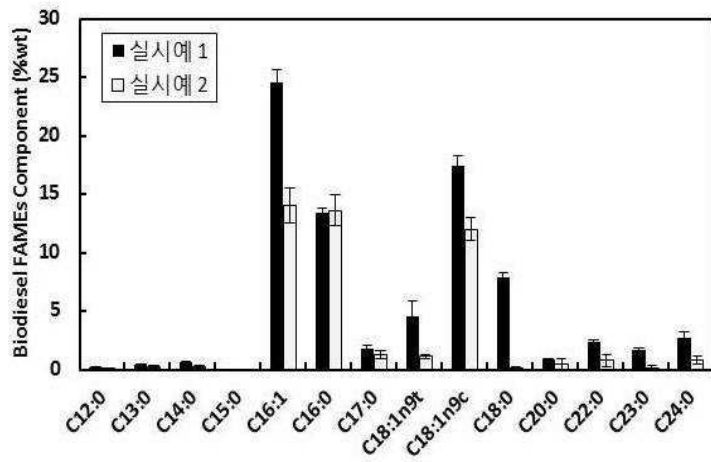
[0128] 상기 표 4의 결과에서, 메탄 발생 효율과 COD 감소율이 실시예 5가 비교예 6에 비해서 10배 가량 매우 우수하였으며, 슬러지 감량화(VSS 감소량) 효과 또한 3배 가량 높은 것을 알 수 있었다.

[0129] 따라서, 전이 에스테르화 반응을 거친 가용화 슬러지를 사용하여 바이오가스를 제조할 경우, 바이오가스를 매우 효율적으로 생산할 수 있으며, 혐기성 소화 후 최종적으로 발생하는 잔류 슬러지의 부피 및 COD 부하를 최소화할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

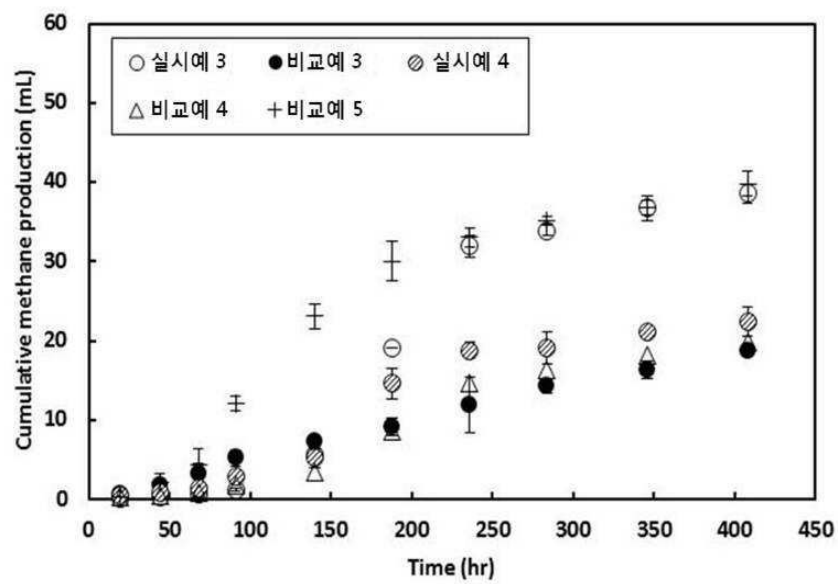
부호의 설명

[0130] 10 : 조용매 저장조
 20 : 용매 저장조
 30 : 반응조
 40 : 냉각기
 50 : 용매 회수조
 60 : 용매 순환 펌프
 70 : 교반기
 80 : 하·폐수 슬러지 주입부
 90 : 용매 주입부
 100 : 바이오디젤 배출부
 110 : 수용성 액상 부산물 배출부
 120 : 잔류 고형물 배출부
 130 : 잔류 액상 부산물 배출부
 140 : 가용화 슬러지 균등 저장조
 150 : 혐기성 소화조
 160 : 바이오가스 배출부
 170 : 소화 슬러지 배출부
 180 : 탈수·건조 장치
 190 : 고형 연료 배출부

도면3



도면4



도면5

