

## 하수슬러지 유래 액상 바이오연료화 기술 및 연료 특성

<sup>1</sup>박조용<sup>†</sup> · <sup>1</sup>김재곤 · <sup>2</sup>임현수

<sup>1</sup>한국석유관리원 석유기술연구소, <sup>2</sup>한전 전력연구원  
(2018년 4월 6일 접수: 2018년 6월 21일 수정: 2018년 6월 28일 채택)

### A Review on Fuel Properties and Liquid Biofuels Production Technologies from Sewage Sludge

<sup>1</sup>JoYong Park<sup>†</sup> · <sup>1</sup>Jea-Kon Kim · <sup>2</sup>Im, Hyeun-Soo

<sup>1</sup>Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority  
<sup>2</sup>Korea Electric Power Research Institute, KEPCO  
(Received April 6, 2018; Revised June 21, 2018; Accepted June 28, 2018)

**요약** : 액상 바이오연료를 생산할 수 있는 하수슬러지는 자국의 에너지 안보와 지속가능한 생산이 가능하고 경제적인 원료로 여겨지고 있다. 열화학적 기술은 하수슬러지를 에너지화, 연료화할 수 있는 가장 효과적인 방법이다. 일반적으로 하수슬러지는 수분 함량이 80% 이상으로 높은 금속 함량과 14 ~ 20 MJ/kg의 발열량을 갖고 있다. 본 논문에서는 하수슬러지를 활용한 액상 바이오연료를 생산하는 열분해 반응, 전이에스테르화 반응, 초임계 반응 기술에 대해 살펴보고자 한다. 또한, 하수슬러지 유래 액상 바이오연료의 연료적 특성과 액상 바이오연료와 관련한 국내 법에 대해 검토하였다.

*주제어* : 하수슬러지, 액상 바이오연료, 열분해, 전이에스테르화, 초임계

**Abstract** : The utilization of sewage sludge for liquid biofuel production is considered as a approach for achieving better energy security, sustainable productivity and economical raw material. Thermochemical technologies of sewage sludge into energy and fuel has been considered as one of the most effective process. Generally, sewage sludge contains more than 80% of moisture, has high metal contents and 14 ~ 20 MJ/kg of calorific value. This paper reviews the technologies of converting sewage sludge to liquid biofuel via three main thermochemical conversion processes namely pyrolysis, transesterification and supercritical. The fuel properties of liquid fuels produced by different technologies from sewage sludge and definition in relevant laws for liquid biofuels in Korea are also discussed.

*Keywords* : sewage sludge, liquid biofuel, pyrolysis, transesterification, supercritical

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: joypark@kpetro.or.kr)

### 1. 서론

전세계적으로 화석연료를 기반으로 하는 연료의 환경오염과 인간에 미치는 영향에 대한 인식이 커지면서 바이오매스로부터 얻어지는 지속가능한 연료에 대해 많은 관심을 갖고 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 바이오매스를 이용하여 생산된 연료들은 이산화탄소 저감, 환경친화적 특성 등의 장점을 갖고 있지만 상용화된 공정이 많지 않다. 이는 생산단가에서 차지하는 원료 가격이 높기 때문이다. 이러한 이유에서 바이오매스로 폐기물을 사용하고자 하는 연구들이 관심을 갖고 진행되어 왔다[4-6]. 특히, 하수슬러지는 하수처리시설의 증가와 배출수의 품질 향상 등으로 꾸준히 증가하는 추세에 있으며 2012년 런던협약 발효에 의해 해양배출이 전면 금지됨에 따라 하수슬러지를 재활용하려는 노력을 하고 있다.

하수슬러지는 하수처리 공정별, 단계별로 다른 성상의 슬러지가 발생하게 되며 일반적으로 1차 슬러지, 잉여슬러지, 반송슬러지, 소화슬러지 및 탈수슬러지 등으로 구분된다. 국내에서 발생하는 하수슬러지는 2015년 말 기준으로 10,526톤/일로 매년 증가하고 있다(Table 1).

하수슬러지는 처리방법별로 재활용(연료화, 비료화, 기타)이 약 5,997.2톤/일(57.0%)로 가장 많고(Table 2), 그 밖에 주로 건조 902.7톤/일(8.6%) 및 소각 1,971.4톤/일(18.7%), 매립 1,444.2톤/일(13.7%) 등으로 처리된다. 일반적으로 하수슬러지는 매립하거나 농업용으로 활용하는 방법으로 관리하여왔으나 매립 공간의 부족과

환경, 건강에 대한 문제로 인해 더 이상 기존의 처리 방법을 이용하기가 어려워지고 있다.

현재, 하수슬러지의 연료화 방안으로 가장 효과적인 방법은 Fig. 1에서 슬러지 감량과 바이오가스 생산이 가능한 혐기성 소화 기술 및 고형연료화 기술이 있다. 바이오가스를 생산하는 혐기성 소화공정은 다양한 미생물이 관여하기 때문에 생리적 작용이 복잡하고 소화시간이 길어 운전효율이 낮다. 고형연료화를 통한 연료화는 슬러지 자체의 수분 함량을 10% 이하로 낮추기 위해 건조설비가 추가 설치되어야 한다. 또한, 운영 시 발생하는 악취로 인해 민원이 발생하는데 이를 해결할 수 있는 대안이 필요하다.

하수슬러지를 에너지 또는 연료화할 수 있는 열화학적 처리 방법은 하수슬러지를 처리하는 가장 효과적인 방법으로 여겨지고 있다[7-10]. 열화학적 공정은 연료의 부피를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 고에너지를 포함하는 연료로 전환할 수 있다. 일반적으로 하수 슬러지를 이용하여 액상 바이오연료를 생산하는 열화학적 방법으로는 크게 열분해, 에스테르전환, 초임계 반응으로 나눌 수 있다. 열분해 반응은 산소가 없는 조건에서 400 ~ 600 °C의 온도로 열을 가하여 액상의 연료를 생산하는 방법으로 다양한 원료가 쓰일 수 있다. 에스테르전환 반응은 하수 슬러지의 지질을 촉매 존재하에서 메탄올과 반응하여 바이오디젤을 생산하는 방법이다. 초임계 반응은 하수슬러지를 용매의 초임계 조건하에서 반응시켜 액상 바이오연료를 생산하는 방법이다.

본 논문에서는 하수슬러지를 이용하여 액상 바이오연료를 생산하기 위해 하수슬러지의 특성을

Table 1. Estimated generation amount of sewage sludge in Korea(Ministry of environment, 2015)

Year	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Amount(Ton/day)	8,439	8,481	8,748	9,671	9,663	10,526

Table 2. Domestic treatment of sewage sludge(Ministry of environment, 2015)

Total(ton/year)	Treatment(m <sup>3</sup> /year)								Carry-over (ton/year)
	Total	Recycle			Incineration	Drying	Landfill	Others	
		Fuel	Fertilizer	Others					
10,526.7	5,997.2	2,171.9	1,164.5	2,660.8	1,971.4	902.7	1,444.2	211.3	4,402.2

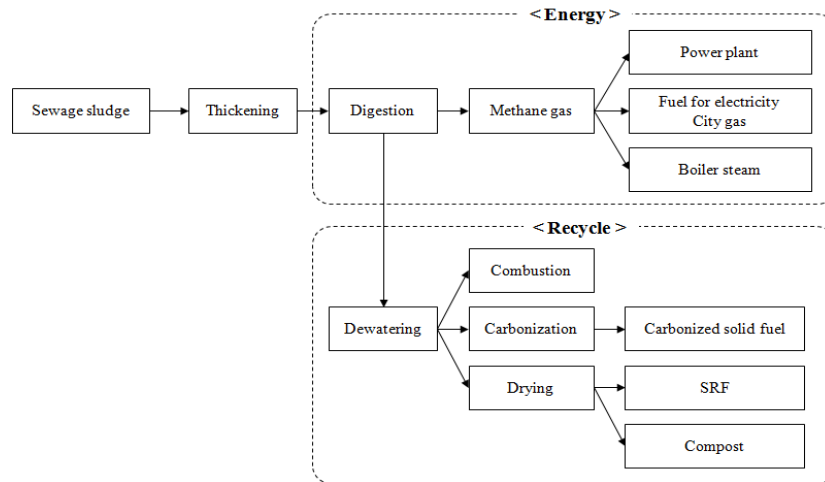


Fig. 1. Sewage sludge treatment process.

알아보고 열분해, 에스테르전환, 초임계 공정을 통한 액상 바이오연료화 기술과 연료 특성에 대해 알아보하고자 한다. 또한, 국내 관련법인 석유사업법, 신재생에너지법, 폐기물관리법에서의 액상 바이오연료에 대해 서술하고자 한다.

## 2. 국내 하수슬러지 특성

하수슬러지는 고형물들이 정화되지 않은 물에 분산되어 있는 형태를 말하며 일반적으로 수분은 고형물에 비해 많으며 하수슬러지에 있는 고형물들은 유기물(단백질, 탄수화물, 지방, 유지 등)과 무기물(금속들), 미생물들이 복잡하게 혼합되어 있다[11-13]. 건조 슬러지는 하수슬러지를 탈수한 상태로 수분이 80%정도 포함된 슬러지이며 유기물 성분들을 포함하고 있어 높은 발열량을 나타내기 때문에 고형 연료로 사용이 가능하다. 하수슬러지의 특성은 매우 다양하다. 예를 들어서 슬러지에 포함된 휘발분 함량은 20%에서 70%로 슬러지 채취 지역에 따라 크게 영향을 받는다[14]. 하수슬러지의 구성성분과 특성은 석탄이나 바이오매스에 비해 훨씬 다양하다. 일반적으로 하수슬러지의 특성은 다음에 따라 달라질 수 있다. 1) 하수처리장에 들어오는 폐수 및 오염물질, 2) 하수처리장에서 사용되는 하수처리 시스템, 3) 정화되는 요구치, 4) 처리 공정 단계, 5) 계절에 따라 영향을 받는다[15].

Rulkens[16]는 하수슬러지의 구성성분을 6가지로 구분하였다. 6가지 종류로 1) 비독성 유기탄소 성분(약 60%, 건조기준), 2) 질소, 인 성분이 포함된 성분, 3) 독성 무기물(Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg, As 등), 유기 오염물질(polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbon, dioxins, pesticides, linear alkylsulfonates, nonyl-phenols 등), 4) 병원체, 미생물 오염물질, 5) 무기물 성분(Si, Al, Ca, Mg 산화물), 6) 물로 나누었다.

하수슬러지의 성분 분석은 매우 중요한 요소이며 연료로서 열화학적 전환 특성을 가늠할 수 있다. Table 3은 하수슬러지의 휘발분, 고정탄소, 회분, CHNOS를 분석하여 하수슬러지별로 비교하여 나타내었다. Table 3에서 하수슬러지 유래 액상 바이오연료의 특성을 결정하는 주요인자인 탄소 함량의 국내 평균은 조사된 자료를 바탕으로 47.73%를 나타냈다. 국외는 조사된 자료만 51.75%로 나타났으나 하수처리 방법, 환경적 영향 등으로 인해 32 ~ 70%까지 넓은 분포를 보이는 것으로 나타났다.

일반적으로 하수슬러지의 회분 함량은 높고 고정탄소, 휘발분 함량은 바이오매스에 비해 낮다. 하수슬러지의 질소와 수소 함량은 바이오매스에 비해 조금 높은 편이다. 하수슬러지에 포함된 질소 함량의 주요 원인은 단백질과 펩타이드(peptide)에서 기인한 것이다. 또한 질소는 지방산과 당(sugar)으로부터도 올 수 있다[26]. 슬러

Table 3. Proximate and ultimate compositions of sewage sludge

	Proximate analysis(d.b., %)			Ultimate analysis(d.b., %)					Ref.
	VM	FC	Ash	C	H	N	S	O	
Foreign	43.05	6.32	50.64	49.94	8.37	9.08	1.33	31.28	14
	51.99	10.01	37.99	32.14	4.43	5.68	1.41	56.34	14
	60.05	11.21	28.74	50.72	7.70	8.69	1.59	31.30	17
	50.16	5.71	44.13	57.42	7.51	8.09	1.73	25.24	18
	44.30	21.80	33.91	69.29	4.52	2.25	1.68	22.25	19
	51.80	5.10	43.10	51.00	7.30	7.90	2.05	31.80	5
Avg.	50.22	10.02	39.75	51.75	6.64	6.95	1.63	33.03	
Domestic	71.52	20.86	7.62	53.12	7.79	9.67	0.48	28.94	20
	77.12	1.49	21.39	55.31	6.61	6.05	0.19	31.84	21
	38.25	5.58	56.17	42.50	8.41	6.14	2.27	40.68	22
	53.64	8.18	38.18	43.87	8.06	6.94	1.94	39.19	22
	50.66	7.42	41.92	46.03	7.76	6.72	2.41	37.07	22
	48.82	13.26	37.92	45.65	7.69	7.19	0.70	38.77	23
	62.1	6.0	31.9	44.54	8.26	6.49	1.77	38.94	24
	70.49	11.34	18.17	50.85	7.45	9.03	0.42	32.25	25
Avg.	59.07	9.27	31.66	47.73	7.75	7.28	1.27	35.96	

지에 포함된 황과 산소 함량은 바이오매스에 비해 조금 높은 편이고 탄소함량은 유사하다. 바이오매스 유래 액상 바이오연료의 산소 함량은 기존 석유제품에 비해 높은 편이다. 만약, 하수슬러지를 연료화하는 공정에서 산소를 제거할 수 있다면 액상 바이오연료의 연료 특성은 향상될 수 있다.

Table 4는 국내 하수처리장의 슬러지를 1차 슬러지(Primary sludge, PS), 2차 슬러지(Waste activated sludge, WAS), 소화 슬러지(Digested sludge, DS)로 분류하여 특성을 나타내었다[27]. 하수슬러지의 대부분은 물로 이루어져 있고 하수처리장에서 처리공정을 거치면서 물의 함량은 감소하지만 회분의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 탄소함량이 많은 1차 슬러지의 발열량이 가장 높았으며 처리공정을 거치면서 탄소함량이 감

소하고 발열량은 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이러한 특징은 위에서도 언급했듯이 하수처리장 시설의 시스템, 정화 요구치, 계절 등의 영향을 크게 받는다.

국내 하수처리장의 하수슬러지에 포함된 금속분 함량을 Table 5에 나타내었다. Baek 등[28]은 국내 하수슬러지의 금속분을 분석하였고 Cu 203 mg/kg, Zn 732 mg/kg으로 많은 양이 포함되어 있는 반면에 Cd, Hg, As 등의 중금속들은 검출되지 않았다. Son 등[21]의 연구에서도 Cu 329 mg/kg, Zn 690mg/kg, Mn 213 mg/kg으로 많은 양이 포함되었고 As, Pb, Cd, Hg 등은 10 mg/kg으로 낮았다. Table 5는 국내의 하수슬러지를 대상으로 금속분 함량을 측정하였으며 Si, P, Ca 등은 수백 mg/kg 이상으로 나타났다. 이러한 금속분 함량은 하수슬러지의 에너지화에 악

Table 4. Physico-chemical characteristics of sewage sludge[27]

		PS	WAS	DS
Moisture content(%)		98	98	97
Ultimate analysis(d.b., %)	Carbon	42.42	36.48	31.99
	Hydrogen	6.85	5.88	5.18
	Oxygen	23.1	25.16	23.32
	Nitrogen	6.22	7.2	4.88
Proximate analysis(d.b., %)	Fixed carbon	10.88	11.39	12.95
	Volatile matter	67.68	63.31	52.41
	Ash	21.42	25.28	34.63
Calorific value(MJ/kg, d.b.)		19.4	16.8	14.4

a) on dry basis

Table 5. Metal contents of sewage sludge in Korea

	Na	K	Si	Pb	Cu	Cr	Fe	Zn	Ca	Ni	P	V	Al
Amounts(mg/kg)	165.8	135.8	4303	55.4	8.2	0.4	200	70.4	744	118	1270	0.5	142

영향을 주는 요소로 작용한다. 그러나 지금까지 하수슬러지를 액상 바이오연료로 전환하는 방법으로 알려져 있는 열분해, 에스테르화, 초임계 반응 등은 에너지로의 전환과정에서 대부분의 금속분들이 수용액상에 포함되어지거나 찌꺼기(char)에 포함되기 때문에 대부분의 금속분은 액상 바이오연료에 수 mg/kg 수준으로 낮아진다[29-31]. 일반적으로 Al, Ca, Fe, Mg, Na, P, Si, Ti 등은 바이오매스에 비해 낮지만 석탄에 비해서는 높은 편이고 하수슬러지의 Cl 및 중금속 Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn은 바이오매스와 석탄에 비해 높다. 하수슬러지의 금속분은 산업폐수, 하수처리시설의 부식, 음식, 의약품 화장품 등으로부터 기인하고 하수에 있는 50-80%의 중금속은 하수슬러지에 남게 된다. 중금속은 다양한 형태로 존재한다. 이러한 형태들은 슬러지의 종류, 하수처리장치 기술 등과도 연관되어 있다[31, 32].

### 3. 하수슬러지 유래 액상 바이오연료 전환 기술

현재의 하수슬러지 관리에서 에너지 회수는 에너지 지속가능성과 관련하여 가장 중요한 부분을

차지하고 있다. 건조 하수슬러지는 다른 저급의 연료와 유사한 에너지 함량을 갖고 있다. 슬러지를 처리하는 가장 일반적인 혐기소화 방법은 하수슬러지로부터 에너지를 회수할 수 있는 방법이다. 혐기소화는 유기물질이 바이오가스인 메탄과 이산화탄소로 전환되는 것으로 열량이 약 21.5 MJ/kg를 갖고 있다[33]. 생산된 바이오가스는 천연가스와 유사하게 열이나 전기를 생산하는데 사용될 수 있다. 하지만, 30 ~ 60% 전환율을 얻기 위해서 10 ~ 30일의 반응시간이 걸리는 단점을 갖고 있다[34].

다른 하나의 방법으로 가스화는 에너지 함량이 높은 가스로의 수율을 높이기 위해 열화학적으로 전환하는 방법이다. 이 공정은 800 ~ 900 °C 이상의 온도에서 산소가 있는 상태에서 완전연소 조건보다 낮은 산소 조건에서 이루어진다[35]. 생산된 가스의 열량은 원료에 의해 영향을 받는다. 바이오매스의 공기에 의한 가스화는 약 4 ~ 7 MJ/kg 정도의 열량을 나타내는 반면에 산소에 의한 가스화는 12 ~ 28 MJ/kg로 높은 열량을 나타낸다[36]. 다양한 방법을 통해 가스화를 통해 생산된 가스는 보일러, 엔진, 가스터빈 등의 연소를 통해 전기로 전환된다. 또한, Fig. 2와 같이 FT 연료(Fisher-Tropsch) 합성, 메탄올이나 DME등의 화학제품을 만드는데 사용되기도 한다.

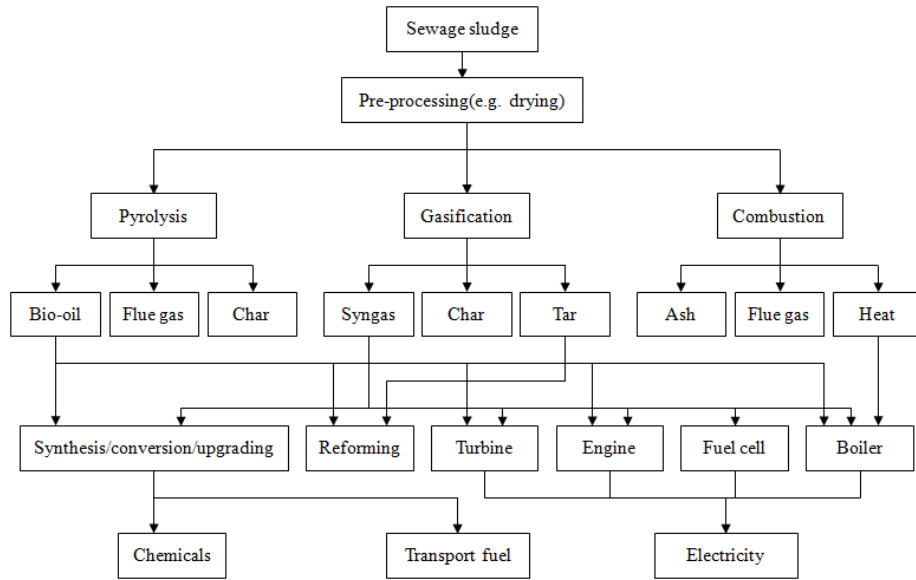


Fig. 2. Potential applications of thermochemical conversion of sewage sludge.

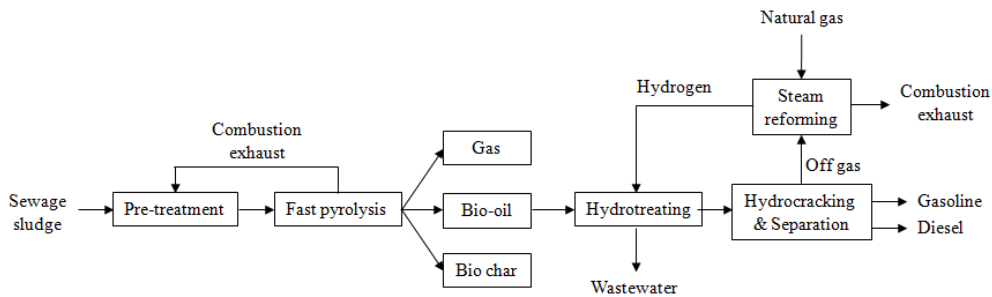


Fig. 3. Fast pyrolysis of sewage sludge.

현재의 열화학적 처리 방법은 에너지 생산 또는 회수 보다는 하수를 관리하는 목적에 치우쳐 있다. 열화학적 전환은 열을 가하거나 산화시킴으로써 슬러지의 유기성분을 분해하고 에너지나 연료로 전환하는 방법이다. 열화학적 전환을 통해 액상 바이오연료를 얻는 방법으로는 주로 열분해, 에스테르화, 초임계 반응을 들 수 있다.

### 3.1. 열분해 반응에 의한 액상 바이오연료화

열분해는 산소가 없는 조건에서 300 ~ 700 °C 의 온도에서 가열하는 방법으로 생성물에는 액상 바이오연료, 바이오차, 비응축 가스가 생성이 된다. 열분해는 열전달 속도, 체류시간 등에 따라 3

가지 성분으로 달리 전환된다. 저속 열분해는 열 전달 속도가 느리고 긴 체류시간에 의해 최악의 생산량이 증가하게 되며 급속 열분해는 빠른 열전달 속도와 체류시간이 짧아 액상 바이오연료 생산이 증가한다[37]. 급속 열분해의 반응시간은 10 초 이하이다. 급속 열분해로 얻어지는 액상 바이오연료는 50 ~ 70%이다. 생성된 액상 바이오연료를 열과 전기로 생산하기 위해 연소 엔진과 터빈에 사용하려면 업그레이딩 공정을 거쳐 연료화해야 한다. Fig. 3에서는 액상 바이오연료는 합성 가스(syngas) 또는 화학제품의 원료로 사용될 수도 있음을 나타내었다.

하수슬러지의 주요 유기물질은 단백질(24 ~ 42%), 탄수화물(7 ~ 18%), 지질(1 ~ 14%)로 구성되어 있다. 이러한 유기물의 주요 작용기는 카르복실산(carboxylic acid), 카르보닐(carbonyl), 아민(amine), 메틸(methyl), 아로마틱(aromatics)으로 이루어져 있다[38]. 급속 열분해 반응에 의해 하수슬러지의 유기물들은 200 °C 부근에서 휘발성 물질을 형성하고 비휘발성 고형물은 좌 형태로 남게 된다[39-41].

Fonts 등[42]은 하수슬러지의 열분해가 3단계로 일어난다고 하였다. i) 생물학적인 유기물과 사체로부터 200 ~ 300 °C에서 첫 번째로 일부 분해가 일어나고, ii) 슬러지에 존재하는 유기성 고분자들은 300 ~ 450 °C에서 대부분 분해가 일어나며, iii) 마지막으로 셀룰로스와 같이 분해가 어려운 물질들이 450 °C 이상에서 분해가 이루어진다.

Alvarez 등[43]에 의하면 100 ~ 200 °C에서 수분이 증발하고 첫 번째 열분해가 255 °C에서 탄수화물 열분해가 일어나며 두 번째는 300 °C에서 지질이 분해되고 360 ~ 525 °C에서 단백질의 분해가 일어난다고 하였다. 하수슬러지 분해에 대해서는 다양한 의견들이 제시되었고 실험 조건 및 하수슬러지의 상태에 의해 다양한 결과가 나타났다[40-43].

열분해 액상 바이오연료는 물, 탄화수소, 유기 산화물(phenol, alcohol, sugar, acid), 질소화합물(amines, pyridine, pyrazine)로 구성되어 있다. 하수슬러지로부터 생산된 액상 바이오연료의 발열량은 33 MJ/kg 정도이다. 하수슬러지에서 생산되는 좌는 높은 회분 함량을 보이기 때문에 좌에서 에너지를 회수하기에는 바람직하지 않고 흡

착제로 사용이 더 바람직하다.

Table 6는 하수슬러지 유래 열분해 액상 바이오연료의 생산수율을 나타내었다. 하수슬러지 유래 열분해 액상 바이오연료의 생산수율은 25 ~ 52% 정도로 일반적인 바이오매스를 이용한 열분해 액상 바이오연료에 비해 낮다. Fontes 등[44]은 온도, 반응시간, 압력, 슬러지의 구성성분, 슬러지 입자 크기, 고형분 함량, 촉매 등을 하수슬러지 열분해공정에서 수율과 연료 특성에 영향을 주는 요소로 보았다. 이 중에서 온도에 의한 영향이 가장 컸으며 가장 높은 수율을 나타내는 온도는 450 ~ 550 °C로 알려져 있다[42-44]. 너무 낮은 온도에서는 화학구조를 깨기에 충분한 에너지를 줄 수 없고 너무 높은 온도에서는 2차 열분해가 진행되기 충분하기 때문에 비응축 가스로 전환되어 가스성분은 증가하고 액상 바이오연료는 감소하게 된다.

2차 열분해를 최소화하기 위해서는 1차 휘발분을 열적인 접촉 시간을 최소화하고 급속냉각을 빨리해야 한다. Shen[51], Park[52] 등은 열분해의 일정한 온도에서 2차 열분해가 짧아야 오일의 수율이 높다고 보고하고 있다. Park[52] 등은 슬러지 입자의 크기가 작으면 액상 바이오연료의 수율이 증가한다고 하였다. 입자 크기는 입자물질과 열교환 비율에 의한 효과라고 볼 수 있기 때문이다. 작은 입자는 빠르게 반응기에 주입되고 빨리 가열된다. 반면 큰 입자들은 반응기로의 주입이 일정하지 못하고 완전히 급속 열분해가 진행되지 않는다.

하수슬러지에 존재하는 무기물 함량도 매우 중요한 요소로서 높은 농도의 무기물은 열분해 액상 바이오연료의 수율에 영향을 준다. 특히, 급속

Table 6. Product yields from the pyrolysis of sewage sludge

	Reactor	Temp.(°C)	Yield on feed basis(wt%)			Ref.
			Liquid	Char	Gas	
Sewage sludge	Conical spouted bed reactor	450 ~ 600	44.8 ~ 48.5	43.2 ~ 52.2	3 ~ 11.4	45
	Rotating cylinder reactor	450 ~ 600	20.4 ~ 24.5	52.7 ~ 61.9	16 ~ 23.3	46
	Sand bed reactor	500	26.7 ~ 43.1	35.6 ~ 56	17.3 ~ 28.9	47
	Fluidized bed reactor	450 ~ 650	23.4 ~ 40.7	46.1 ~ 63	7.35 ~ 27.9	48
Biomass	Fluidized bed reactor	400	59	33	6.5	49
	Fixed bed reactor	500	61.0	19.0	13.0	50

산화물(CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO)은 유기물의 분해를 방해하는 요소로 작용한다. 이러한 특징은 열분해하기 전에 산처리를 통해 무기물을 제거함으로써 열분해 액상 바이오연료의 고형불순물 함량을 감소시킴으로서 열분해 액상 바이오연료가 증가한다고 Liu 등이 확인하였다[53]. 또한, Chen 등은 Fe, Na, K, Mg Ca 등이 많으면 2차 반응을 촉진시킨다고 발표하였다[54]. 이러한 종들은 저분자의 탄화수소로 전환시키는 우수한 촉매로 작용하기 때문이다. 열분해과정에서 이와 같은 물질들은 촉매 포함되어 2차 열분해 반응의 촉매로 작용하게 된다. Piskorz 등[55]은 촉매 유동층 반응기에서 모래를 대신하여 사용할 수 있음을 확인하였다. 액상 바이오연료의 수율을 최적화하기 위해서는 촉매를 빠르게 제거해 줘야한다.

대부분의 열분해에 사용되는 하수슬러지는 건조 슬러지를 사용하여 연구되어 왔다. 건조 하수슬러지는 물리적인 탈수 공정을 거쳐 수분이 73 ~ 84% 정도의 물이 포함되어 있다. 이러한 수분이 많이 포함된 하수슬러지를 직접 열분해하면 반응기 내의 증기가 많아져 액상 바이오연료에는 수분함량이 높아지게 된다. 반응기의 수증기 압력이 증가하게 되면 액상 바이오연료의 일부가 수증기개질(steam reforming) 반응이 일어나고 일부는 가스화(gasification)가 일어나게 되어 비응

축 가스의 양이 증가하게 된다. 따라서 수분이 포함된 슬러지를 열분해를 통해 액상 바이오연료를 얻기에는 부적합하다.

Table 7에서 열분해 액상 바이오연료의 물리화학적 특성을 나타내었다. 하수슬러지 유래 열분해 오일은 바이오매스로부터 생산된 열분해오일에 비해 많은 물을 포함하고 있다. 이러한 물은 하수슬러지가 포함하고 있는 물과 탈수 반응에서 생성되거나 산소를 포함하는 물질들이 분해되면서 생성되는 것들이다[43]. 그로인해 하수슬러지의 탄소 함량은 낮고 수소 함량이 증가하는 특성을 보인다. 물을 많이 포함하고 있으면 층분리가 일어나 연료의 안정성이 떨어진다[45]. 이러한 상분리는 펌핑(pumping) 문제, 막힘, 불안정 연소를 일으킨다. Lehto 등은[59] 열분해오일에 포함된 많은 양의 수분으로 낮은 에너지밀도를 갖게 됨으로 인해 국부적인 연소가 일어나고 점화가 어려워지고 점화지연시간이 증가하게 되는 현상이 발생된다고 하였다. 따라서 Table 8에서 미국의 ASTM D7544에서 수분의 함량을 30%이하로 제한하고 있다.

열분해오일에 포함된 금속분은 하수슬러지에서 기인한 것으로 대부분은 촉매 포함되어 반응기 외부로 방출된다. 그러나 AS, Cd, Hg와 같은 끓는점이 낮은 금속들은 열분해 반응온도 조건에서

Table 7. Physico-chemical characteristics of sewage sludge pyrolysis liquid biofuel

	Pyrolysis oil			
	S.S. 1[56]	S.S. 2[57]	S.S. 3[58]	Biomass[58]
Moisture content	12.4 ~ 16.3	23	23.0 ~ 69.7	13 ~ 30
pH	5.09 ~ 6.81	8.5	7.9 ~ 8.5	2.5
Density(kg/m <sup>3</sup> )	1050 ~ 1090	1050	901 ~ 1100	1200
Elemental composition(wt%)				
C	42.1	45	42.3 ~ 45	54 ~ 58
H	10.1	8.8	8.6 ~ 9	5.5 ~ 7
N	7.2	6.6	5.8 ~ 7.6	0 ~ 0.2
O	40.0	39	38.2 ~ 41	35 ~ 40
S	0.6	0.7	0.4 ~ 0.7	-
Ash	-	-	0.03 ~ 0.8	0 ~ 0.2
HHV(MJ/kg)	16.91 ~ 17.85	18.8	9.74 ~ 32.1	16 ~ 19
Viscosity(cSt)	2.5 ~ 3.1 at 20 °C	28 at 40 °C	2.5 ~ 137.7	40 ~ 100
Solid (wt%)	0.84 ~ 0.94	-	0.071 ~ 0.124	0.2 ~ 1



외부로 방출된다. Kistler 등[29]의 연구에서 Hg는 350 °C에서 완전히 증발되고 Cd는 625 °C에서 휘발되기 시작한다.

하수슬러지 열분해오일은 바이오매스로부터 유래한 열분해오일과 매우 유사한 특성을 보인다. Table 6에는 하수슬러지와 바이오매스 열분해 오일의 특성을 비교하였고 pH는 하수슬러지 유래 열분해오일은 5.1 ~ 8.5로 중성에 가까워 바이오매스 기반 열분해오일의 2.5와 차이를 보였다. 하수슬러지 유래 열분해오일의 질소 함량은 다른 바이오매스 열분해오일에 비해 매우 높은 값을 나타내며 Table 3의 하수슬러지 원료의 질소 성분에서 기인한다. Table 8에서 미국과 유럽의 열분해오일의 품질기준을 나타내었다.

### 3.2. 에스테르전환 반응에 의한 액상 바이오연료화

하수슬러지 기반 액상 바이오연료를 생산하는 공정으로 에스테르전환 반응을 통해 바이오디젤을 생산하는 방법이 있다. 바이오디젤은 수송용 연료인 경유에 의무혼합되어 사용되고 있다. 하수슬러지를 이용하여 바이오디젤을 생산하기 위한 첫 번째 단계로 하수슬러지에 포함된 지질을 추출해야 한다. 지질을 추출하는 과정은 수분을 제거하는 방법으로 용매를 이용하여 추출하게 되고 이 때문에 생산 비용이 증가하게 된다. 따라서

지질에 용해성이 높고 저비용의 용매를 찾아야 한다. Boocock 등[60]은 다양한 용매를 사용하여 지질을 추출하였다. Dufreche 등[9]은 원심분리 혹은 압력 여과를 통해 지질을 추출하였다. 이러한 방법으로 Pokoo-Aikins 등[61]은 최대 25.5%까지 지질을 추출할 수 있었다. 전처리는 지질 추출 과정으로 매우 중요하며 결과적으로 바이오디젤의 생산 수율에 상당한 영향을 미친다.

하수슬러지에 포함된 지질은 용매 추출법에 의해 분리되고 촉매 존재 하에서 메탄올과 에스테르교환 반응을 통해 바이오디젤로 전환된다. Fig. 4는 일반적으로 하수슬러지로부터 산촉매 하에서 바이오디젤을 생산하는 과정이다. 하수슬러지의 고형분을 원심분리를 통해 제거하고 용매를 이용하여 지질 추출을 하게 된다. 추출된 지질은 산촉매 하에서 메탄올과 에스테르화 반응을 통해 FAME로 만든다. 이렇게 만들어진 생성물에 헥산과 염화나트륨 용액을 첨가하여 FAME 만을 추출하고 탄산나트륨 용액으로 중화 및 상분리를 통해 물을 제거하게 된다. 최종적으로 FAME와 헥산이 존재하게 되고 이를 증류를 통해 분리하게 되면 바이오디젤인 FAME 만을 얻을 수 있다.

Table 8. Requirements for pyrolysis liquid biofuels

Property	ASTM D 7544			EN16900		
	Grade G	Grade D	Test method	Grade 1	Grade 2	Test method
Gross heat of combustion, MJ/kg	≥ 15		ASTM D240	≥ 14		DIN 51900-3
Water content, wt.%	≤ 30		ASTM E203	≤ 30		ASTM E203
Solid content, wt.%	≤ 2.5	≤ 0.25	ASTM D7579	≤ 2.5	≤ 0.5	ASTM D7579
Kinematic viscosity(40 °C), mm <sup>2</sup> /s	≤ 125		ASTM D445	≤ 125	≤ 50	EN ISO 3104
Density(20 °C), kg <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup>	110 ~ 1300		ASTM D4052	≤ 1300(15 °C)		EN ISO 12185
Sulfur content, wt.%, d.b.	≤ 0.05		ASTM D4294	≤ 0.1	≤ 0.05	EN ISO 20846
Ash content, wt.%, d.b.	≤ 0.25	≤ 0.15	ASTM D482	≤ 0.25	≤ 0.05	EN ISO 6245
pH.	report		ASTM E70	≤ 2.0		ASTM E70
Flash point, °C	≥ 45		ASTM D93	-		D93
Pour point, °C	≤ -9		ASTM D97	≤ -9		ISO 3016
Nitrogen content, wt.%, d.b.	-		-	report		ASTM D5291
Na, K, Ca, Mg, wt.%, d.b.	-		-	-	≤ 0.02	EN 16476

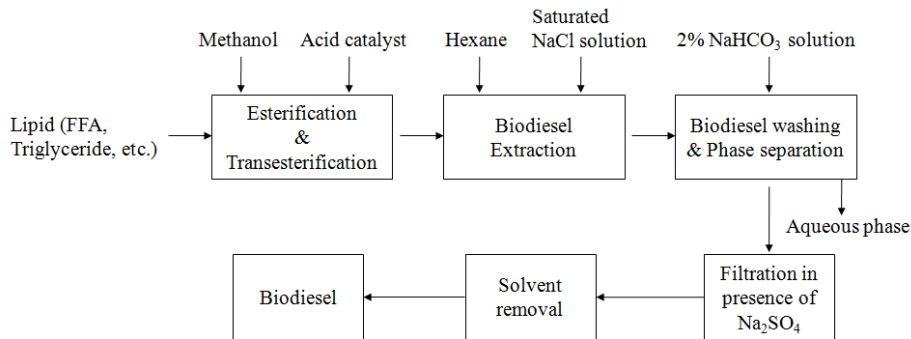


Fig. 4. Block diagram biodiesel production by using acid catalyzed esterification and transesterification[62].

Table 9. Comparison of different technologies for biodiesel production[63]

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

에스테르교환 반응은 Table 9와 같이 촉매의 종류(산, 염기, 효소, 고체촉매), 알코올 종류, 지질의 산가, 반응 온도, 반응 시간, 수분 함량, 유리지방산 함량과 같은 여러 요인들에 의해 영향을 받는다. 산촉매 에스테르교환반응은 염기촉매보다 4000배 느리고 더 많은 양의 알코올을 필요로 하지만 산촉매는 에스테르반응과 에스테르교환반응을 일으킬 수 있고 더 많은 바이오디젤을 생산할 수 있다[64]. 염기촉매는 다른 촉매들에 비해 반응성이 아주 빠르기 때문에 상업적으로 널리 사용된다. 하지만 염기촉매는 유리지방산(FFA)과 비누화 반응을 일으켜 바이오디젤에서 글리세롤 분리를 어렵게 한다 불균일 촉매는 주

로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>와 같은 산화물계 촉매가 사용되며 생성물과 분리가 편리하고 부반응인 비누화 반응을 일으키지 않는다. 또한, 재사용이 가능하고 에스테르반응과 에스테르교환반응이 동시에 일어나는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.

Table 10에서 하수슬러지와 바이오매스를 이용한 바이오디젤의 수율을 비교하였다. 바이오디젤의 원료인 폐식용유, 팜유를 전화하면 97% 이상의 FAME 수율을 얻을 수 있다. 높은 FAME 수율은 후처리(정제) 공정을 단순화할 수 있다. 하지만 하수슬러지 유래 바이오디젤의 수율은 3 ~ 65%로 낮으며 불순물이 많이 존재하기 때문이

Table 10. Transesterification yield obtained from different types of sludge

		catalyst	Solvent	Temp.(°C)	FAME yield(%)	Ref.
Sewage sludge	S.S 1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	45 ~ 75	9.75 ~ 16.59	65
	S.S 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	50	14.1 ~ 19.8	66
	S.S 3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	50	5.2 ~ 18.9	67
	S.S 4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	50	3 ~ 19	68
	S.S 5	KOH	Methanol	50 ~ 60	63.7 ~ 65.2	69
	S.S 6	NaOH	Methanol	50 ~ 60	63.9 ~ 65.4	69
Biomass	Waste cooking oil	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	50	97.59	70
	Palm oil	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Methanol	50	97.68	70

Table 11. FAME composition of biodiesel produced from sewage sludge

FAME composition	sewage sludge[67]	Waste cooking oil[70]	palm oil[70]
	wt/wt <sub>sample</sub> (%)		
C <sub>12:0</sub>	1.1	-	-
C <sub>14:0</sub>	4.3	0.31	1.01
C <sub>15:0</sub>	0.5	-	-
C <sub>16:0</sub>	41.0	14.22	44.39
C <sub>16:1</sub>	2.5	0.93	0.22
C <sub>17:0</sub>	0.4	-	-
C <sub>18:0</sub>	12.6	4.09	4.28
C <sub>18:1</sub>	25.7	30.37	38.48
C <sub>18:2</sub>	2.0	42.96	9.99
C <sub>18:3</sub>	-	4.31	0.29
C <sub>20:0</sub>	0.4	0.44	0.39
C <sub>20:1</sub>	0.3	0.34	0.16
C <sub>22:0</sub>	0.4	0.21	0.08
C <sub>24:0</sub>	-	0.09	0.09
C <sub>24:1</sub>	-	0.06	0.02
Others	8.8	1.67	0.6

다. FAME 수율이 낮으면 후처리 공정이 복잡하고 여러 단계를 거쳐야하는 문제가 있다.

Mondala 등[71]은 하수슬러지로부터 생산된 바이오디젤을 GC로 분석하여 palmitic acid (C<sub>16:0</sub>), palmitoleic acid (C<sub>16:1</sub>), stearic acid (C<sub>18:0</sub>), oleic acid (C<sub>18:1</sub>), linoleic acid(C<sub>18:2</sub>)의 메틸에스테르를 포함하고 있다는 것을 알았다. 이러한 성분들은 Table 11과 같이 순수한 식물성 오일에서 유래한 바이오디젤의 구성과 유사하다.

국내 바이오디젤의 품질기준(KS M 2965)은 FAME 함량, 인화점, 밀도, 글리세린 함량 등의 연료적 특성과 황분, 회분, 질소분 등의 배출가스 특성을 고려하여 설정되어 있으며 Table 12와 같이 이러한 품질기준을 만족해야 경유 대체 연료로 사용이 가능하다. 국내·외 FAME 함량 품질기준은 96.5%로 바이오디젤의 순도를 나타내며 하수슬러지로부터 유래한 바이오디젤에 대해서 96.5%를 만족한다는 보고는 아직까지 없었다. 현

재까지 대부분의 연구들은 하수슬러지의 바이오디젤 합성 가능성을 확인하는 차원이었다. 하수슬러지 유래 바이오디젤에는 트리글리세라이드, 지방산, 인지질, 박테리아성 지질, 이스터, 스테로이드, 테르페노이드, 탄화수소, 선형알킬벤젠, 다환방향족 탄화수소 등의 다양한 화학성분들이 포함되어 있기 때문이다. 따라서 하수 슬러지에 포함되어 있는 이러한 화합물들을 제거하지 않으며 현재의 품질기준을 만족하기 어렵다. 현재까지 하수슬러지 유래 바이오디젤의 품질기준을 만족한다는 국내·외 연구 결과는 없다.

### 3.3. 초임계 반응에 의한 액상 바이오연료화

열화학적 공정을 통해 바이오매스를 CO<sub>2</sub>,

H<sub>2</sub>O, 액상 바이오연료로 생산하는 초임계 공정은 용매의 초임계상태인 400 °C, 35 MPa에서 운전하고 생산된 액상 바이오연료는 업그레이딩을 통해 수송용 연료, 윤활유, 화학제품으로 전환할 수 있다. 초임계 반응으로 생산된 액상 바이오연료의 수율은 바이오매스 건조기준으로 40 wt% 정도로 에너지 전환율은 80%에 달한다. 초임계 반응으로 생산된 액상 바이오연료는 등유 및 경유 성상을 타나내며 발열량이 40 ~ 42 MJ/kg으로 화석연료 기준 42 MJ/kg과 거의 유사하다. 또한, Table 13에서와 같이 산소 함량을 10 ~ 20%이하로 낮출 수 있어 다른 액상 바이오연료에 비해 산소함량이 낮다.

Fig. 5의 초임계 공정에서 가장 큰 장점은 바

Table 12. Biodiesel specification parameter limits for B100

Properties	KS M 2695	EN14214	Test method
Ester content, wt%, min	96.5	96.5	EN 14103
Sulfur, mg/kg, max	10	10	KS M 2027
Density @ 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	860 ~ 900	860 ~ 900	KS M ISO 12185
Viscosity @ 40 °C, cSt	1.9 ~ 5.0	3.5 ~ 5.0	KS M ISO 3104
Flash Point, °C, min	120	101	KS M ISO 2719
Carbon residue 10%, wt%, max	0.1	0.3	KS M ISO 10370
Water, wt%, max	0.05	0.05	KS M ISO 12937
Ash, wt%, max	0.01	-	KS M ISO 6245
Total contamination, mg/kg, max	24	24	EN 12662
Copper corrosion, 3hr @ 50 °C, max	1	1	KS M ISO 2160
Acid value, mg KOH/g, max	0.50	0.5	KS M ISO 6618
CFPP(°C)	0	-	KS M 2411
Methanol, wt%, max	0.2	0.2	EN14110
Monoglycerides, wt%, max	0.80	0.7	KS M 2412
Diglycerides, wt%, max	0.20	0.2	KS M 2412
Triglycerides, wt%, max	0.20	0.2	KS M 2412
Free Glycerol, wt%, max	0.02	0.02	KS M 2412
Total glycerol, wt%, max	0.24	0.25	KS M 2412
Phosphorus, mg/kg, max	10	4	EN 14107
Alkali, Group I(Na, K), mg/kg, max	5	5.0	EN 14108, 14109
Metals, Group II(Ca, Mg), mg/kg, max	5	5.0	EN 14538
Oxidation stability @ 110 °C, h, min	6	8.0	EN 14112

Table 13. Physicochemical characteristics of sewage sludge supercritical liquid biofuel

Sewage sludge	Elemental composition(wt%)					HHV(MJ/kg)	Ref.
	C	H	N	O	S		
S.S 1	71.0 ~ 76.0	7.2 ~ 9.4	4.9 ~ 5.8	8.0 ~ 12.4	0.4 ~ 3.2	33.0 ~ 37.3	72
S.S 2	69.91	8.96	5.08	14.66	1.34	31.08	73
S.S 3	66.03	8.45	6.31	17.90	1.31	31.42	74
S.S 4	70.60	9.00	4.3	15.20	0.90	35.20	75
S.S 5	72.51	9.44	6.96	11.09	0.00	36.14	75

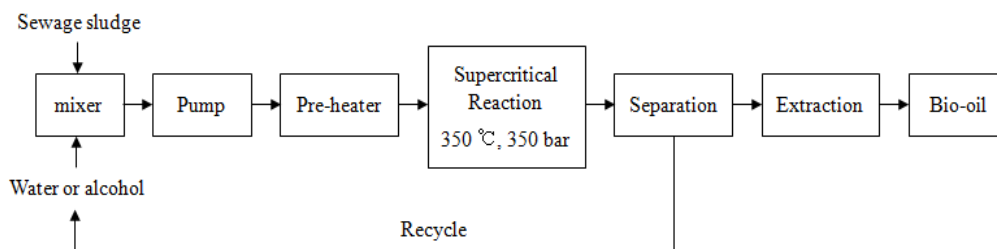


Fig. 5. Supercritical reaction of sewage sludge.

이오매스에 포함되어 있는 수분을 제거하지 않고 활용할 수 있다는 점이다. 초임계 상태의 수분은 극성에서 비극성으로 변화되고 비극성의 유기물이 물에 대한 용해도가 증가하게 되어 반응이 유리해지기 때문에 수분의 영향이 없게 된다. 함수량이 80%인 하수슬러지는 유기물이 14%, 무기물이 6%, O/C = 0.46, 14 ~ 20 MJ/kg 정도의 특성을 보인다[20-25]. 이를 초임계수 또는 초임계 메탄올 분위기에서 반응하게 되면 Table 13과 같이 액상 바이오연료로 50 ~ 70%의 수율을 보이며 무기물은 0.2% 이하, 수분 1.3% 이하로 O/C = 0.10, 발열량은 25 ~ 42 kcal/kg로 나타난다.

초임계 반응은  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HCOO}^-] \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 의 WGS(water gas shift) 반응에 의해 자체 발생하는 고풍성 수소가 수소를 첨가한 것과 같은 탈산소반응을 일으키기 때문에 초임계 반응에 의해 생산된 액상 바이오연료는 산소함량이 낮은 특성이 있다. 바이오매스를 활용한 다른 기술들은 석유계 연료에 비해 산소함량이 높아 발열량이 낮고 탈산소 공정을 통해 산소를 제거해야한다.

Prajitno 등[72]은 에탄올과 물을 혼합용매로 사용하여 400 °C에서 30분간 반응하고 액상 바이오연료 수율을 87.8%까지 높였다. 또한, 에탄올을 이용함으로써 탄소침적이 6.5%로 메탄올의 8.6%, 물의 13.4%보다 감소하는 특성을 나타내었다. 에탄올은 초임계를 이용한 하수슬러지의 액상 바이오연료화에 더 적합하다고 하였다. 이는 초임계 알코올과 물에서 액상 바이오연료화의 메카니즘이 다르기 때문이다. 초임계 알코올의 수소를 전단하는 능력이 고분자화, 응집을 일으키는 반응에 도움을 주는 반면에 물은 탄소화(coke formation), 가스화 반응을 촉진시켜 액상 바이오연료의 수율을 감소시키기 때문이다[72]. 또한, 310 °C와 같이 낮은 온도에서 물을 사용한 경우에 400 °C 보다 2배 높은 액상 바이오연료 수율을 나타내지만 O/C 비율, 발열량은 낮았다. 알코올을 사용하면 저분자 탄화수소의 생성이 낮아지기 때문이다.

지방족 탄화수소 함량은 액상 바이오연료가 연료로서 사용 가능한지를 알 수 있는 중요한 성분이다. W. Ma 등[73]에 의하면 이러한 성분들은 초임계 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 고분자 탄화수소들이 온도가 상승함에 따

Table 14. Fuel properties of liquid biofuel from sewage sludge[75]

Properties	Biofuel
Acid value(mg KOH/g)	4.03
Density(20 °C, g/cm <sup>3</sup> )	1.207
Freezing point(°C, max)	-45
Viscosity(40 °C, mm <sup>2</sup> /s, max)	6.83
Flash point (°C)	35
HHV(Mj/kg)	31.08
Ash(wt.%)	0.06
Water content and mechanical impurity(wt.%)	0.377
Carbon residue(wt.%)	0.46
S(wt.%)	1.388

라 크래킹(cracking)되어 저분자 탄화수소가 생성되기 때문이다. 반면에 온도가 증가함에 따라 방향족 함량은 증가한다.

Table 14에서 초임계 반응을 통해 얻어진 액상 바이오연료의 특성을 나타내었다. 수분 함량과 전산가는 열분해로 얻어진 액상 바이오연료에 비해 현저히 낮으며 발열량은 높은 특성을 보인다.

#### 4. 액상 바이오연료 관련 국내 법

바이오매스를 활용한 열분해오일은 미국 (ASTM D 7544) 및 유럽(EN 16900)에서 이미 상용화에 따라 연료 품질기준이 제정되어 있다. 열분해오일은 목질계(woody), 초본계(herbaceous) 바이오매스를 이용하여 생산된다. 유럽에서는 1MW 이상의 열용량을 갖는 산업용 보일러에 사용가능하고 2개의 등급으로 나누어 관리하고 있다. 국내 바이오디젤은 석유사업법에 동물성유 및 식물성유를 사용하여 제조한 연료로 정의되어 있고 품질기준이 설정되어 있다. 초임계 반응에서 얻어진 액상 바이오연료는 국내의 품질기준이 없다.

바이오매스에서 유래한 액상 바이오연료와 관련 있는 국내법에는 석유 및 석유대체연료 사업법, 신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법, 폐기물관리법, 자원순환기본법 등이 있으며 원료, 생산 방법, 최종 생성물 등의 특성에 따라 구분되고 있다. 석유 및 석유대체연료 사업법(석유사업법)은 석유제품과 석유대체연료의 적정한

품질을 확보함을 목적으로 하고 있다. 석유대체연료란 석유제품 연소설비의 근본적인 구조 변경이 없이 석유제품을 대체하여 사용할 수 있는 연료를 말한다. 현재 석유대체연료에는 바이오디젤연료유, 바이오에탄올연료유, 석유액화연료유, 천연역청연료유, 유화연료유, 가스액화연료유, 디메틸에테르연료유, 바이오가스연료유의 8가지로 정의되어 있다. 이 중에서 바이오디젤만이 의무보급되고 있다. 최근에 산업통상자원부 고시 제 2016-226호에 의해 시범보급되고 있는 발전용 바이오중유는 동·식물성 유지, 음식물류 폐기물 유지, 지방산메틸에스테르, 지방산에틸에스테르 등의 원료를 혼합하여 품질기준에 맞게 생산한 제품으로 정의하고 있다.

이 중에서 액상 바이오연료의 정의를 살펴보면 바이오디젤연료유는 식물성유, 동물성유를 사용하여 제조한 바이오디젤 및 석유제품인 경우에 혼합하여 제조한 연료를 말하며 바이오에탄올연료유는 식물성 원료에서 추출한 바이오에탄올 및 휘발유와 혼합하여 제조한 연료를 말한다. 석탄액화연료유는 석탄을 원료로 사용하여 물리·화학적 반응공정을 거쳐 생산된 연료 및 석유제품과 혼합하여 제조한 연료이다. 천연역청유는 천연역청 물질을 물 및 계면활성제 등과 혼합한 연료이며 가스액화연료유는 천연가스나 바이오매스를 원료로 하는 합성가스를 사용하여 물리·화학적 반응공정을 거쳐 생산된 연료 및 석유제품과 혼합하여 제조한 연료이다. 디메틸에테르연료유는 석탄, 천연가스, 바이오매스를 원료로 하는 합성가스를 사용하여 직접 합성공정 또는 메탄올을 통한 간

접 합성공정을 거쳐 생산된 연료 및 석유제품과 혼합하여 제조한 연료를 말한다.

하수슬러지 액상 바이오연료 중에서 하수슬러지 유래 바이오디젤은 석유사업법의 바이오디젤과 연료 특성은 동일하지만 하수슬러지를 동·식물성유지로 보고 있지 않기 때문에 석유대체연료 범주에 속한다고 할 수 없다. 현재까지는 하수슬러지 액상 바이오연료는 석유대체연료에 해당되지 않으며 또한, 같은 이유에서 발전용 바이오중유의 원료로도 볼 수 없다.

신에너지 및 재생에너지 개발·이용·보급 촉진법(신재생에너지법)은 신에너지 및 재생에너지의 기술개발 및 이용·보급 촉진과 신에너지 및 재생에너지 산업의 활성화를 통하여 에너지를 다양화하고 에너지의 안정적인 공급, 에너지 구조의 환경친화적 전환 및 온실가스 배출의 감소를 추진하는데 목적이 있다. 신에너지는 기존의 화석연료를 변환시켜 이용하거나 수소, 산소 등의 화학반응을 통하여 전기 또는 열을 이용하는 에너지로 수소에너지, 연료전지, 석탄 액화, 가스화에너지로 정의하고 있다. 재생에너지로는 햇빛·물·지열(地熱)·강수(降水)·생물유기체 등을 포함하는 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지로서 태양에너지, 풍력, 수력, 해양에너지, 지열에너지, 바이오에너지, 폐기물에너지로 구분하고 있다. 신재생에너지법에서 하수슬러지 유래 액상 바이오연료는 재생에너지의 폐기물에너지에 해당될 수 있다.

동법 제12조제2항에 따라 예상 에너지사용량에 대한 신재생에너지 공급의무화 비율을 산정하여 고시하고 있다. 정부에서는 온실가스 감축을 위해 발전분야에서 2012년부터 신재생에너지 공급의무화제도(RPS, Renewable energy Portfolio Standard)를 시행하였으며 점진적으로 신재생에너지 의무공급량의 비율을 확대시켜 2012년 전체 공급량의 2%에서 2024년 10%로 확대하여 화석연료의 비중을 점차적으로 낮추는 목표를 설정하였다.

폐기물관리법은 폐기물의 발생을 최대한 억제하고 발생한 폐기물을 친환경적으로 처리함을 목적으로 하고 있다. 폐기물이란 쓰레기, 연소재(燃燒滓), 오니(汚泥), 폐유(廢油), 폐산(廢酸), 폐알칼리 및 동물의 사체(死體) 등으로서 사람의 생활이나 사업활동에 필요하지 아니하게 된 물질을 말한다. 「폐기물관리법」 상에서 재활용이 가능한 폐기물의 종류로는 지정폐기물(46종), 사업장

폐기물(260종), 생활폐기물(26종)으로 총 332종을 지정하고 있으며 발생억제, 배출억제, 재활용, 처분(소각, 매립)의 관리 우선순위를 정하여 관리하고 있다. 이 법은 자원을 효율적으로 이용하여 폐기물의 발생을 최대한 억제하고 발생된 폐기물의 순환이용 및 적절한 처분을 촉진하여 천연자원과 에너지의 소비를 줄임으로써 환경을 보전하고 지속가능한 자원순환사회를 만드는 데 필요한 기본적인 사항을 규정함을 목적으로 하고 있다. 폐기물 중에서 사람의 건강과 환경에 유해하지 아니할 것, 경제성이 있어 유상(有償) 거래가 가능하고 방치될 우려가 없을 것, 그 밖에 대통령령으로 정하는 순환자원의 기준을 충족할 것의 기준을 모두 충족하는 물질 또는 물건을 순환자원으로 인정하고 있으며 지정을 받은 순환자원은 폐기물로 보지 않고 있다.

하수슬러지 액상 바이오연료를 폐기물관리법에 적용하면 하수슬러지는 폐기물관리법의 별표 4의 폐기물의 종류별 세부분류에서 사업장일반폐기물의 세부분류 및 분류번호에 의해 51-01-02 하수처리오니에 해당이 된다고 할 수 있다. 따라서 재활용이 가능한 폐기물에 해당이 된다. 동법 제2조7에서 재활용이란 폐기물로부터 「에너지법」 제2조제1호에 따른 에너지를 회수하거나 회수할 수 있는 상태로 만들거나 폐기물을 연료로 사용하는 활동으로서 환경부령으로 정하는 활동으로 정의하고 있으나 별표5의3 폐기물의 재활용 기준에는 하수슬러지 액상 바이오연료에 대한 세부기준은 마련되어 있지 않은 실정으로 재활용환경성평가를 통해 순환자원으로 인정받아야 한다.

## 5. 결론

하수슬러지는 에너지원의 다양화 및 에너지 안보 차원에서 기존의 바이오매스를 대체할 수 있는 국산원료이나 하수슬러지의 에너지화는 대부분이 고형연료로 한정되어 사용되고 있다. 하수슬러지를 이용한 액상 바이오연료는 에스테르화 반응을 통한 바이오디젤, 열분해 반응을 통한 열분해오일, 초임계 반응을 통한 초임계 액상 바이오연료 등이 있다. 하수슬러지를 이용한 바이오디젤 공정은 지질 추출 공정이 필요하고 불순물이 많아 국내·외 품질기준을 만족하기가 어렵다. 또한, 바이오디젤 생산 원료에도 포함되어 있지 않아 품질기준을 만족해도 현재로서는 사용할 수 없는

실정이다. 열분해를 통해 생산한 열분해오일은 하수슬러지에 포함된 수분을 제거하는 전처리 공정이 필요하고 생산된 열분해오일은 수분이 많고 산가가 높은 특성을 나타낸다. 초입계 공정을 통한 액상 바이오연료는 하수슬러지에 포함된 수분을 제거하는 공정이 필요치 않아 에너지 소비가 적으며 초입계 반응에서 생성되는 수소에 의해 탈산소 반응을 일으켜 산소함량이 다른 반응에 비해 낮은 특성을 보인다. 또한, 하수슬러지에 포함된 많은 금속분이 고형물에 포함되어 금속분 함량이 낮은 특성을 나타낸다. 하수슬러지는 폐기물관리법에 의해 재활용 가능한 폐기물에는 속하지만 하수슬러지로 유래한 액상 바이오연료에 대해서는 세부적인 정의가 되어 있지 않다. 또한, 신재생에너지법의 폐기물에너지에 해당되나 폐기물에너지의 범위에 명기되어 있지 않다. 하수슬러지 이용을 촉진하기 위해서는 안정적인 액상 바이오연료 생산기술 확보와 함께 관련 법에서의 세부적인 정의가 필요하다.

### 감사의 글

This work was supported by Korea Electric Power Corporation (KEPCO) grant funded by the Project No. R16GA11.

### References

1. IEA, World Energy Outlook, International Energy Agency, (2009).
2. J. Dufour, D. Iribarren, "Life Cycle Assessment of Biodiesel Production from Free Fatty Acid-rich Waste", *Renew. Energy*, Vol.38, No.1, pp. 155-162, (2012).
3. X. Zhang, S. Yan, R. D. Tyagi, R. Y. Surampalli, "Energy Balance and Greenhouse Gas Emission of Biodiesel Production from Oil Derived from Wastewater and Wastewater Sludge", *Renew. Energy*, Vol.55, pp. 392-403, (2013).
4. S. Dumontet, A. Scopa, S. Kerje, K. Krovacek, "The Importance of Pathogenic Organisms in Sewage and Sewage Sludge", *J. Air waste Manag. Assoc.*, Vol.51, No.6, pp. 848-860, (2001).
5. M. Campoy, A. Gomez-Barea, P. Ollero, S. Nilsson, "Gasification of Wastes in a Pilot Fluidized Bed Gasifier", *Fuel Process Technol.*, Vol.121, pp. 63-69, (2015).
6. M. A. Martinez, I. Fonts, L. Lazaro, J. ceamanos, "Fast Pyrolysis of Torrefied Sewage Sludge in a Fluidized Bed Reactor", *Chem Eng. J.*, Vol.259, No.1, pp. 467-480, (2015).
7. P. Chen, Q. Xie, M. Addy, W. Zhou, Y. Liu, Y. Wang, Y. Cheng, K. Li, R. Ruan, "Utilization of Municipal Solid and Liquid Wastes for Bioenergy and Bioproducts Production", *Bioresour. Technol.*, Vol.215, pp. 163-172, (2016).
8. M. C. Samolada, A. A. Zabaniotou, "Comparative Assessment of Municipal Sewage Sludge Incineration, Gasification and Pyrolysis for a Sustainable Sludge-to-energy Management in Greece", *Waste Manag.*, Vol.34, No.2, pp. 411-420, (2014).
9. W. Rulkens, "Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options", *Energy Fuels*, Vol.22, No.1, pp. 9-15, (2008).
10. Y. Cao, A. Pawłowski, "Life Cycle Assessment of Two Emerging Sewage Sludge to Energy Systems: Evaluating Energy and Greenhouse Gas Emissions Implications", *Bioresour. Technol.*, Vol.127, pp. 81-91, (2013).
11. A. Magdziarz, A. K. Dalai, J. A. Koziński, "Chemical Composition, Character and Reactivity of Renewable Fuel Ashes", *Fuel*, Vol.176, No.15, pp. 135-145, (2016).
12. P. Manara, A. Zabaniotou, "Towards Sewage Sludge Based Biofuels via Thermochemical Conversion—a Review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.16, No.5, pp. 2566-2582, (2012).
13. E. A. Harrison, S. R. Oakes, M. Hysell,



- A. Hay, "Organic Chemicals in Sewage Sludges", *Sci. Total. Environ.*, Vol.367, No.31, pp. 481-497, (2006).
14. H. Han, S. Hu, S. S. A. Syed-Hassan, Y. Xiao, Y. Wang, J. Xu, L. Jiang, S. Su, J. Xiang, "Effects of Reaction Conditions on the Emission Behaviors of Arsenic, Cadmium and Lead during Sewage Sludge Pyrolysis", *Bioresour. Technol.*, Vol.236, pp. 138-145, (2017).
  15. T. Spanos, A. Ene, C. S. Patronidou, C. Xatzixristou, "Temporal Variability of Sewage Sludge Heavy Metal Content from Greek Wastewater Treatment Plants", *Ecol. Chem. Eng. S.*, Vol.23, No.2, pp. 271-283, (2016).
  16. W. Rulkens, "Sewage Sludge as a Biomass Resource for the Production of Energy: Overview and Assessment of the Various Options", *Energy Fuels*, Vol.22, No.1, pp. 9-15, (2008).
  17. J. P. Cao, L. Y. Li, K. Morishita, X. B. Xiao, X. Y. Zhao, X. Y. Wei, T. Takarada, "Nitrogen Transformations during Fast Pyrolysis of Sewage Sludge", *Fuel*, Vol.104, pp. 1-6, (2013).
  18. M. Azuara, I. Fonts, P. arcelona, M. B. Murillo, G. Gea, "Study of Catalytic Posttreatment of the Vapours from Sewage Sludge Pyrolysis by Means of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Fuel*, Vol.107, pp. 113-121, (2013).
  19. N. Nipattummakul, I. I. Ahmed, S. Kerdsuwan, A. K. Gupta, "Hydrogen and Syngas Production from Sewage Sludge via Steam Gasification", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol.35, No. 21, pp. 11738-11745, (2010).
  20. S. K. Han, H. W. Song, C. S. Choi, H. Kim, S. E. Lee, "Physicochemical Properties of Sewage Sludge According to Thermal Hydrolysis Reaction Temperature", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.29, No.4, pp. 414-420, (2012).
  21. J. I. Son, Y. H. Hong, S. J. Cho, H. M. Yoo, K. H. Kim, "A Study on the Thermal and Carbonization Characteristic of Sewage Sludge in Fixed-bed Reactor", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.30, No.5, pp. 499-504, (2013).
  22. B. Jung, "Characteristics of Product Gases in High Temperature Pyrolysis of Sewage Sludges", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.30, No.7, pp. 748-754, (2013).
  23. J. H. Sung, Y. C. Seo, H. N. Jang, S. K. Back, B. M. Jeong, J. H. Kim, S. J. Jung, Y. J. T. Cho, "Oxy-fuel Combustion Characteristic of Dried Sewage Sludge using Circulating Fluidized Bed", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.31, No.6, pp. 638-645, (2014).
  24. B. R. Jeong, S. H. Yoon, Y. N. Chun, "Energy Conversion Characteristics on Microwave Pyrolysis and Gasification for a Sewage Sludge Waste", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.33, No.3, pp. 294-302, (2016).
  25. D. Kim, S. K. Han, E. S. Jang, S. Park, H. Kim, G. B. Lee, "The Study on Scale-up Hydrothermal Carbonization to Produce Solid Recovered Fuel from Sewage Sludge and Energy Recovery", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.33, No.7, pp. 683-690, (2016).
  26. O. Debono, A. Villot, "Nitrogen Products and Reaction Pathway of Nitrogen Compounds during the Pyrolysis of Various Organic Wastes", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol.114, pp. 222-234, (2015).
  27. D. Oh, D. Kim, H. W. Song, H. Kim, K. Y. Park, "Lipid Recovery to Produce Bio-diesel and Fuel Properties of Extraction Residue from Wastewater Sludge", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.34, No.1, pp.56-62, (2017).
  28. S. J. Baik, I. S. Han, S. M. Hong, S. H. Kang, "Research on Drying Characteristics of Sewage Sludge by Indirect Heating Device using Thermal Oil", *J. Korea Soc. Waste Manag.*, Vol.31, No.5, pp. 574-580, (2014).
  29. R. C. Kistler, F. Widmer, P. H. Brunner, "Behavior of Chromium, Nickel, Copper,

- Zinc, Cadmium, Mercury, and Lead during the Pyrolysis of Sewage Sludge”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.21, No.7, pp. 704–708, (1987).
30. C. Wang, X. Hu, M. L. Chen, Y. H. Wu, “Total Concentrations and Fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in Sewage Sludge from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants”, *J. Hazard Mater.*, Vol.119, No.17, pp. 245–249, (2005).
  31. J. N. Lester, “Significance and Behaviour of Heavy Metals in Waste Water Treatment Processes I. Sewage Treatment and Effluent Discharge”, *Sci. Total Environ.*, Vol.30, pp. 1–44, (1983).
  32. M. V. de Velden, R. Dewil, J. Baeyens, L. Jossion, P. Lanssens, “The Distribution of Heavy Metals during Fluidized Bed Combustion of Sludge (FBSC)”, *J. Hazard Mater.*, Vol.151, No.28, pp. 96–102, (2008).
  33. L. Zhang, C. Xu, P. Champagne, W. Mabee, “Overview of Current Biological and Thermo-chemical Treatment Technologies for Sustainable Sludge Management”, *Waste Manag. Res.*, Vol.32, No.7, pp. 586–600, (2014).
  34. E. Adar, B. Karatop, M. Ince, M. S. Bilgili, “Comparison of Methods for Sustainable Energy Management with Sewage Sludge in Turkey Based on SWOT-FAHP Analysis”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.62, pp. 429–440, (2016).
  35. T. Damartzis, A. Zabaniotou, “Thermochemical Conversion of Biomass to Second Generation Biofuels through Integrated Process Design—a Review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.15, No.1, pp. 366–378, (2011).
  36. V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M. Z. Memon, N. Shah, E. J. Anthony, P. S. Fennell, “An Overview of Advances in Biomass Gasification”, *Energy Environ. Sci.*, Vol.9, No.10, pp. 2939–2977, (2016).
  37. T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, “Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: a Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.57, pp. 1126–1140, (2016).
  38. M. Li, B. Xiao, X. Wang, J. Liu, “Consequences of Sludge Composition on Combustion Performance Derived from Thermogravimetry Analysis”, *Waste Manag.*, Vol.35, pp. 141–147, (2015).
  39. A. Magdziarz, S. Werle, “Analysis of the Combustion and Pyrolysis of Dried Sewage Sludge by TGA and MS”, *Waste Manag.*, Vol.34, No.1, pp. 174–179, (2014).
  40. J. Shao, R. Yan, H. Chen, B. Wang, D. H. Lee, D. T. Liang, “Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis”, *Energy Fuels*, Vol.22, No.1, pp. 38–45, (2008).
  41. L. Nowicki, S. Ledakowicz, “Comprehensive Characterization of Thermal Decomposition of Sewage Sludge by TG-MS”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol.110, pp. 220–228, (2014).
  42. R. Fonts, A. Fullana, J. A. Conesa, F. Llavador, “Analysis of the Pyrolysis and Combustion of Different Sewage Sludges by TG”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol.58, No.1, pp. 927–941, (2001).
  43. J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, “Fast Co-pyrolysis of Sewage Sludge and Lignocellulosic Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor”, *Fuel*, Vol.159, No.1, pp. 810–818, (2015).
  44. I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Abrego, J. Arauzo, “Sewage Sludge Pyrolysis for Liquid Production: a Review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Vol.16, No.5, pp. 2781–2805, (2012).
  45. J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, I. Barbarias, A. Arregi, J. Bilbao, M. Olazar, “Characterization of the Bio-oil Obtained by Fast Pyrolysis of Sewage Sludge in a Conical Spouted Bed

- Reactor”, *Fuel Process Technol.*, Vol.149, pp. 169–175, (2016).
46. M. M. Pedroza, J. F. Sousa, G. E. G. Vieira, M. B. D. Bezerra, “Characterization of the Products from the Pyrolysis of Sewage Sludge in 1 kg/h Rotating Cylinder Reactor”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, Vol.105, pp. 108–115, (2014).
  47. E. Pokorna, N. Postelmans, P. Jenicek, S. Schreurs, R. Carleer, J. Yperman, “Study of Bio-oils and Solids from Flash Pyrolysis of Sewage Sludges”, *Fuel*, Vol.88, No.18, pp. 1344–1350, (2009).
  48. I. Fonts, A. Juan, G. Gea, M. B. Murillo, J. L. Sanchez, “Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.47, No.15, pp. 5376–5385, (2008).
  49. P. T. Williams, N. Nugranad, “Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks”, *Energy*, Vol.25, No.6, pp. 493–513, (2000).
  50. T. S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. brem, K. Seshan, “Conversion of Lignocellulosic Biomass to Green Fuel Oil over Sodium Based Catalysts”, *Bioresour. Technol.*, Vol.142, pp. 353–360, (2013).
  51. L. Shen, D. K. Zhang, “An Experimental Study of Oil Recovery from Sewage Sludge by Low-temperature Pyrolysis in a Fluidised-bed”, *Fuel*, Vol.82, No.4, pp. 465–472 (2003).
  52. H. J. Park, H. S. Heo, Y. K. Park, J. H. Yim, J. K. Jeon, J. Park, C. Ryu, S. S. Kim, “Clean Bio-oil Production from Fast Pyrolysis of Sewage Sludge: Effects of Reaction Conditions and Metal Oxide Catalysts”, *Bioresour. Technol.*, Vol.101, No.1, pp. 83–85 (2010).
  53. G. Liu, M. M. Wright, Q. Zhao, R. C. Brown, “Hydrocarbon and Ammonia Production from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge with Acid Pretreatment”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Vol.4, No.3, pp. 1819–1826, (2016).
  54. Z. Chen, M. Hu, B. Cui, S. Liu, D. Guo, B. Xiao, “The Effect of Bioleaching on Sewage Sludge Pyrolysis”, *Waste Manag.*, Vol.48, pp. 383–388, (2016).
  55. J. Piskorz, D. S. Scott, I. B. Westerberg, “Flash Pyrolysis of Sewage Sludge”, *Ind. Eng. Chem. Res. Process Des. Dev.*, Vol.25, No.1, pp. 265–270, (1986).
  56. B. R. Clements, Q. Zhuang, R. Pomalis, J. Wong, D. Campbell, “Ignition Characteristics of Co-fired Mixtures of Petroleum Coke and Bituminous Coal in a Pilot-scale Furnace”, *Fuel*, Vol.97, pp. 315–320, (2012).
  57. P. Abreu, C. Casaca, M. Costa, “Ash Deposition During the Co-firing of Bituminous Coal with Pine Sawdust and Olive Stones in a Laboratory Furnace”, *Fuel*, Vol.89, No.12, pp. 4040–4048, (2010).
  58. S. A. Syed-Hassan, Y. Wang, S. Hu, S. Su, J. Xiang, “Thermochemical Processing of Sewage Sludge to Energy and Fuel: Fundamentals, Challenges and Considerations”, *Renewable and sustainable Energy reviews*, Vol.80, pp. 888–913, (2017).
  59. J. Lehto, A. Oasmaa, Y. Solantausta, M. Kytö, D. Chiaramonti, “Review of Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass”, *Appl. Energy*, Vol.116, pp. 178–190, (2014).
  60. D. G. B. Boocock, S. K. Konar, A. Leung, L. D. Ly, “Fuels and Chemicals from Sewage Sludge: 1. The Solvent Extraction and Composition of a Lipid from a Raw Sewage Sludge”, *Fuel*, Vol.71, No.11, pp. 1283–1289 (1992).
  61. G. Pokoo-Aikins, A. Heath, R. A. Mentzer, M. S. Mannan, W. J. Rogers, M. M. El-Halwagi, “A Multi-criteria Approach to Screening Alternatives for Converting Sewage Sludge to Biodiesel”, *J. Loss Prev. Proc. Indus.*, Vol.23, No.3, pp.

- 412-420, (2010).
62. M. N. Siddiquee, S. Rohani, "Experimental Analysis of Lipid Extraction and Biodiesel Production from Wastewater Sludge", *Fuel process. Technol.*, Vol.92, No.12, pp. 2241-2251, (2011).
  63. D. Kusdiana, S. Saka, "Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment", *Bioresour. Technol.*, Vol.91, No.3, pp. 289-295, (2004).
  64. D. Kargbo, "Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges", *Energy fuels*, Vol.24, pp. 2791-2794, (2010).
  65. J. Qi, F. Zhu, X. Wei, L. Zhao, Y. Xiong, X. Wu, F. Yan, "Comparison of Biodiesel Production from Sewage Sludge Obtained from the A<sub>2</sub>/O and MBR Processes by In-situ Transesterification", *Waste Manag.*, Vol.49, pp. 212-220, (2016).
  66. M. Olkiewicz, N. V. Plechkova, A. Fabregat, F. Stuber, A. Fortuny, J. Font, C. Bengoa, "Efficient Extraction of Lipids from Primary Sludge using Ionic Lipids for Biodiesel Production", *Separation and Purification Technology*, Vol.153, pp. 118-125, (2015).
  67. M. Olkiewicz, M. P. Caporgno, A. fortuny, F. Stuber, A. Fabregat, J. Font, C. Bengoa, "Direct Liquid-liquid Extraction of Lipid from Municipal Sewage sludge for Biodiesel Production", *Fuel Process. Tech.*, Vol.128, pp. 331-338, (2014).
  68. M. Olkiewicz, A. Fortuny, F. Stuber, A. Fabregat, J. Font, C. Bengoa, "Effects of Pre-treatments on the Lipid Extraction and Biodiesel Production from Municipal WWTP Sludge", *Fuel*, Vol.141, pp. 250-257, (2015).
  69. C. Urrutia, N. Sangaletti-Gerhard, M. Cea, A. Suazo, A. Aliberti, R. Navia, "Two Step Esterification-transesterification Process of Wet Greasy Sewage Sludge for Biodiesel Production", *Bioresource Tech.*, Vol.200, pp. 1044-1049, (2016).
  70. J. K. Kim, J. Y. Park, C. H. Jeon, K. I. Min, E. S. Yim, C. S. Jung, J. H. Lee, "Fuel Properties of Various Biodiesels Derived Vegetable Oil", *J. of Korean Oil Chemists Soc.*, Vol.30, No.1, pp. 35-48, (2013).
  71. A. Mondala, K. Liang, H. Toghiani, R. Hemandez, T. French, "Biodiesel Production by In situ Transesterification of Municipal Primary and Secondary Sludge", *Bioresour. Technol.*, Vol.100, No.3, pp. 1203-1210, (2009).
  72. H. Prajitno, H. Zeb, J. Park, C. Ryu, J. Kim, "Efficient Renewable Fuel Production from Sewage Sludge Using a Supercritical Fluid Route", *Fuel*, Vol.200, pp. 146-152, (2017).
  73. W. Ma, G. Du, J. Li, Y. Fang, L. Hou, G. Chen, D. Ma, "Supercritical Water Pyrolysis of Sewage Sludge", *Waste Manga.*, Vol.59, pp. 371-378, (2017).
  74. K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, R. Kampare, "Bio-oil from Thermo-chemical Hydro-liquefaction of Wet Sewage Sludge", *Bioresource Tech.*, Vol.187, pp. 23-29, (2015).
  75. Y. Wang, C. Chen, Y. Li, B. Yan, D. Pan, "Experimental Study of the Bio-oil Priductionfrom Sewage Sludge by Supercritical Conversion Process", *Waste Manag.*, Vol.33, No.11, pp. 2408-2415, (2013).