

하수슬러지의 생물전기화학 혐기성소화에 대한 인가전압의 영향

Influence of Applied Voltage for Bioelectrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge

김동현 · 송영채[†] · 풍경

Dong-Hyun Kim · Young-Chae Song[†] · Feng Qing

한국해양대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

(Received September 22, 2015; Revised September 28, 2015; Accepted September 28, 2015)

Abstract : The bioelectrochemical anaerobic digestion for sewage sludge was attempted at different applied voltages ranged from 0.2 V to 0.4 V. At 0.3 V of the applied voltage, pH and VFAs were at 7.32 and 760 mg COD/L, respectively, which were quite stable. The methane production rate was 1.32 L CH₄/L.d, and the methane content in biogas was 73.8%, indicating that the performance of the bioelectrochemical anaerobic digestion could be considerably improved by applying a low voltage. At 0.4 V of the applied voltage, however, the contents of the minor VFA components including formic acid and propionic acid were increased. The methane production rate was reduced to 1.24 L CH₄/L.d and the biogas methane content was also reduced to 72.4%. At 0.2 V of the applied voltage, the pH was decreased to 6.3, and VFAs was accumulated to 5,684 mg COD/L. The contents of propionic acid and butyric acid in the VFAs were considerably increased, The performances in terms of the methane production rate and the biogas methane content were deteriorated. The poor performance of the bioelectrochemical reactor at 0.2 V of the applied voltage was ascribed to the thermodynamic potential lack for the driving of the carbon dioxide reduction into methane at cathode.

Key Words : Anaerobic, Bioelectrochemical, Applied Voltage, Sewage Sludge

요약 : 하수 슬러지의 생물전기화학 혐기성소화에 대한 인가전압의 영향을 0.2-0.4 V에서 수행하였다. 인가전압 0.3 V에서 pH와 VFAs는 7.32, 760 mg COD/L로 매우 안정한 값을 유지하였다. 이때 비메탄생성량은 1.32 L CH₄/L.d이었으며, 바이오가스의 메탄함량은 73.8%로서 생물전기화학 혐기성소화조에 0.3 V의 낮은 전압을 인가하여도 혐기성 소화의 성능을 크게 향상시킬 수 있었다. 0.4 V를 인가하였을 때, VFAs 성상의 포름산과 프로피온산 비율이 증가하였으며, 비메탄 생성량과 바이오가스의 메탄함량은 각각 1.24 L CH₄/L.d 및 72.4%로 약간 감소하였다. 인가전압 0.2 V에서 pH는 6.3으로 감소하였으며, VFAs 농도는 5,684 mg COD/L로 크게 증가하였다. 또한, VFAs 구성성분 중에서 프로피온산과 부티르산의 비율이 급격히 증가하였고 비메탄생성량과 메탄함량이 크게 감소하였다. 인가전압 0.2 V에서 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능 저하는 이산화탄소의 환원반응에 대한 열역학적인 전위구동력의 부족에 기인하였다.

주제어 : 혐기성, 생물전기화학, 인가전압, 하수슬러지

1. 서론

혐기성소화는 유기물을 안정화시키는 동시에 메탄가스 형태의 에너지 함유 부산물을 회수할 수 있는 그린기술로서 지난 100여년 이상 동안 하수슬러지 처리에 널리 활용하여 왔다. 그러나, 혐기성소화는 유기물 제거율이 낮고, 바이오 가스의 이산화탄소 함량이 높으며, 메탄생성균의 느린 성장속도와 환경에 대한 민감성으로 인하여 공정이 불안정하다는 단점을 지니고 있다.¹⁾ 위와 같은 혐기성 소화 기술의 단점들은 최근에 연구되기 시작한 생물전기화학 기술을 활용함으로써 극복이 가능하다.²⁻⁶⁾ 생물 전기화학 기술은 전극의 전위를 제어하여 전극표면에 부착성장하는 미생물의 활성을 향상시키는 기술로서, 생물반응조 내부에 설치된 산화전극과 환원전극 그리고 이들을 연결한 외부도선 및 외부전원으로 구성된다.^{5,7,8)} 혐기성 소화조에 설치된 생물전기화학 장치의 산화전극에서는 유기물의 산화반응

이 일어나고 전자와 양성자 및 이산화탄소를 생성시킨다. 환원전극에서는 이산화탄소와 양성자, 그리고 산화전극에서 도선을 통하여 이동하여 온 전자가 결합해 메탄을 생성하는 환원반응이 진행된다.^{9,10)} 전기화학시스템에서 산화전극과 환원전극의 표면에서 일어나는 반응은 전극의 과전위에 의해서 영향을 받는다. 전극의 과전위와 반응속도와의 관계는 통상 Butler-Volmer 식으로서 설명할 수 있다.¹¹⁾ 그러나 혐기성 소화조에 설치된 산화전극과 환원전극의 표면에는 혐기성 미생물이 부착성장하기 때문에 전극의 과전위와 반응속도와의 관계는 일반적인 전기화학시스템에서 보다 상당히 복잡한 양상을 띌 수 있다.¹²⁾ 전극의 표면에서 일어나는 전기화학반응의 과전위는 일반적으로 i) 활성화 과전위, ii) 오음과전위 그리고 iii) 분극과전위로 나뉘어진다.¹³⁾ 생물전기화학 반응조에서 오음과전위는 전극 및 전해질의 전도도와 직접적인 관련이 있으며, 분극과전위는 전극 표면에서의 물질전달에 의해서 영향을 받는다. 따라서 일

[†] Corresponding author E-mail: soyc@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4417 Fax: 051-410-4415

정한 교반강도에서 운전되고 있는 생물전기화학 반응조에서 오염과전위와 분극과전위는 인위적으로 조절하기 힘든 운전인자이다. 그러나 활성화과전위는 전극표면에서 반응이 일어나기 위해 필요한 활성화에너지와 관련되는 값으로서 전극의 표면에서 부착성장하는 미생물에 의해서 직접 영향을 받는다. 또한 생물전기화학 반응조에서 전극표면에 부착성장하는 미생물의 종과 활성은 전극의 전위에 의해서 영향을 받는다.^{8,14-16} 따라서, 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능에 대한 전극전위의 영향에 대한 관심이 높아지고 있다. 메탄생성을 위한 생물전기화학반응조의 전위에 대한 지금까지의 연구결과들을 살펴보면, 생물전기 화학 반응조에서 설치된 산화전극과 환원전극 사이에 0.3-0.4 V의 전위차를 인가시켰을 때 메탄함량은 68-79.2%이었으며, 전위차가 증가할수록 수소함량이 증가하였다.¹⁷ 그러나 환원전극의 전위가 -0.7 V (vs. Ag/AgCl) 이상일 때 생물전기화학적 이산화탄소의 환원에 의하여 메탄이 생성되었다.⁹ 또 다른 연구에서는 산화전극과 환원전극 사이에 인가한 전압이 0.3 V일 때 메탄생성반응이 가장 활발하였으나, 인가전압이 0.6 V일 때는 대조구보다 오히려 반응효율이 감소하였다.¹⁴ 이러한 결과들은 생물전기화학 혐기성 반응조의 전극 전위와 메탄생성량은 직접 비례하지 않을 수도 있음을 의미한다. 그러나, 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능에 대한 전극전위의 영향은 과전위에 따라서 크게 달라질 수 있으며, 과전위와 전극전위, 그리고 소화조 성능의 상관관계에 대한 연구는 아직까지 크게 부족한 실정이다.

본 연구에서는 하수슬러지를 처리하는 생물전기화학 혐기성소화조에서 산화전극과 환원전극 사이의 인가전압을 0.2-0.4 V로 변화시켜 생물전기화학 혐기성소화조의 거동과 하수슬러지의 혐기성분해 및 메탄생성 효율을 살펴보고, 인

가전압이 생물전기화학 혐기성소화조의 성능에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 생물전기화학 혐기성소화조 및 운전

본 연구에서는 인가전압에 따른 생물전기화학 혐기성소화조의 성능을 연구하기 위하여 외부직류전원(OPM series, ODA Technologies Co. Ltd, Inchoen, Korea)을 이용하여 산화전극과 환원전극 사이에 0.3 V의 전압을 인가하고 10-20 일의 수리학적체류시간(hydraulic retention time, HRT)에서 약 165여 일 동안 운전한 원통형의 생물전기화학 혐기성소화조(직경 24 cm, 유효부피 12 L)를 사용하였다(Fig. 1). 생물전기화학 혐기성소화조는 내부에는 6조의 전극-분리막 일체형 장치(Separator and electrode assembly, SEA, 6 cm × 24 cm)를 교반에 방해되지 않도록 나선형으로 설치하였으며, 전극-분리막 일체형 장치의 산화전극과 환원전극들은 구리도선으로 직류전원공급장치에 연결하여 외부회로를 만들었다. 여기서, 산화전극은 흑연섬유직물(Graphite fiber fabric, GFF, Samjung C&G Co., Korea)의 표면에 전기영동법(30 V, 30분)으로 다중벽탄소나노튜브(Multiwall carbon nanotube, MWCNT, Carbon Nono-material Technology Co., Ltd., Korea)와 니켈을 전착시켜 전도성을 향상시키고 팽창 흑연(exfoliated graphite, EG, Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)과 MWCNT 및 결합제를 질량비 0.5:1:1로 혼합한 뒤 GFF 표면에 스크린 프린팅하여 제작하였다. 여기서, 전기영동에 사용한 전해질은 MWCNT 1 g, 염화니켈(Sigma-Aldrich Co., USA) 0.25 g, polyethylenimine 0.5 g을 1 L의

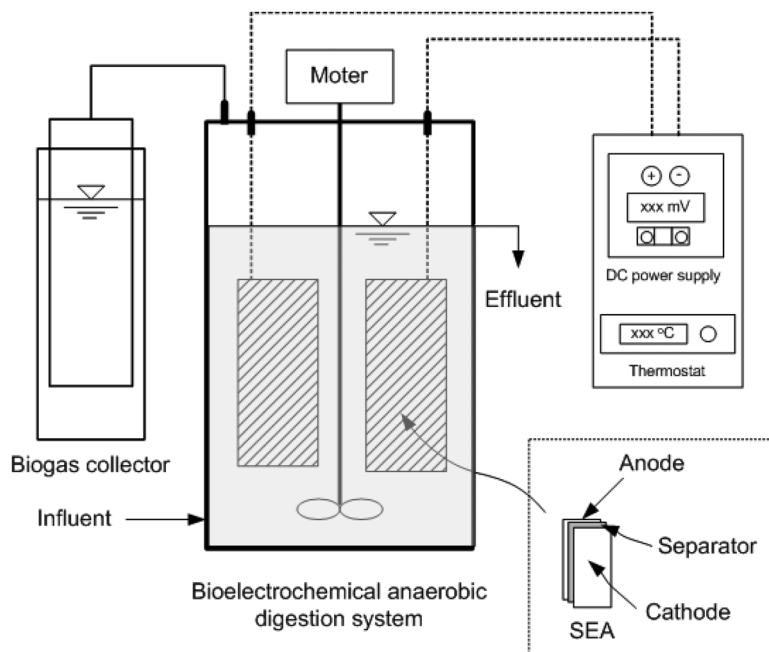


Fig. 1. Schematic diagram of bioelectrochemical anaerobic digester for the applied voltage experiment.

증류수에 용해시켜 제조하였다. 또한, 나피온용액(20% wt., Nafion D2021, Dupont, USA)과 에폭시를 같은 중량비율로 혼합하여 EG와 MWCNT의 혼합물 제조를 위한 결합제로 사용하였다. 환원전극은 GFF의 표면에 전기영동법으로 MW-CNT와 니켈을 전착시켜 제작하였다. 또한, 분리막-전극 일체형 장치는 산화전극 위에 분리막으로 사용한 폴리프로필렌 부직포를 적층한 뒤 환원전극을 덮어 일체화 시킨 것이었다. 생물전기화학 혐기성소화조의 상부덮개에는 가스시료 채취를 위한 n-butyl rubber stopper 채취구와, 별도의 가스 배출 밸브를 설치하였다. 가스배출 밸브는 고무관으로 가스 수집기와 연결하여 바이오가스 발생량을 확인할 수 있도록 하였으며, 가스수집기 내부에는 바이오가스에 함유된 이산화탄소의 재용해를 막기 위하여 산성화된 포화염수를 충전하였다.

생물전기화학 혐기성소화조는 운전하는 동안에는 상부덮개에 설치된 전기모터를 이용하여 100 rpm으로 교반하였다. B 광역시 Y 환경사업소의 활성슬러지 농축조에서 하수슬러지를 채취하였으며, 생물전기화학 혐기성소화조에 1일 1회 주입하는 방법으로 운전하였으며, 이때의 HRT는 5일이었다. 본 연구에서 생물전기화학 혐기성소화조는 산화전극과 환원전극 사이의 전압 0.3 V에서 운전을 시작하였으며, 최소 3 HRT 동안 운전하여 소화조의 상태변수들로부터 안정화되었다고 판단되었을 때, 0.4 V 및 0.2 V로 인가전압을 점차 변화시켜 정상상태의 성능을 각각 평가하였다.

2.2. 분석 및 계산

생물전기화학 혐기성소화조를 운전하는 동안 소화조의 상태를 관찰하기 위하여 유입 및 유출슬러지의 pH와 알카리도를 1일 1회 pH 미터(Orion Model 370)와 Standards Methods (2005)에 따라 분석하였으며, 총고형물(total solids, TS), 휘발성고형물(volatile solids, VS), 화학적산소요구량(chemical oxygen demand, COD), 총휘발성지방산(total volatile fatty acids, VFAs)을 Standards Methods (2005)에 따라 주 2회 분석하였다.¹⁸⁾ VFAs의 성상은 생물전기화학 혐기성소화조의 상태가 안정화 되었을 때 UV (ultraviolet) 검출기와 Aminex HPX-87H 분리관이 장착된 HPLC (DX-500, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 생물전기화학 혐기성소화조에서 발생하는 바이오가스는 부유식 가스수집기를 이용하여 1일 1회 정량하였으며, 바이오가스의 성상은 열전도도검출기와 Porapak Q 분리관(6 ft × 1/8" SS)이 장착된 GC (Series 580, GawMac Instrument Co., PA, USA)을 이용하여 1일 1회 분석하였다. 다만, 메탄생성량은 아래 식 (1)을 이용하여 표준상태(standard temperature and pressure, STP)로 전환하였다.

$$V_{CH_4}(at\ STP\ mL) = V_{CH_4}(at\ T,\ mL) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (1)$$

여기서, T는 생물전기화학 혐기성소화조의 운전온도(°C)이

며, W는 운전온도에서의 포화수증기압(mmHg)이다. 생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극과 환원전극사이의 외부회로에 흐르는 전류는 디지털멀티미터(cDAQ-9174, National Instruments, USA)를 이용하여 관측하였으며, 전류밀도는 관측전류를 생물전기화학 혐기성소화조의 유효용적으로 나누어 계산하였다. 생물전기화학 혐기성소화조의 에너지효율은 아래 식 (2)에서 보는 바와 같이 발생한 메탄가스가 함유한 에너지량을 생물전기화학 혐기성소화조에서 제거된 유기물이 함유한 에너지량과 공급된 전기에너지 량의 합으로 나누어 계산하였다.

$$\eta_T(\%) = \frac{W_{CH_4}}{W_E + W_S} \times 100 \quad (2)$$

여기서, $W_{CH_4}(=n_{CH_4} \times \Delta C_{CH_4})$ 는 메탄생성량(= n_{CH_4} , mol/day)과 메탄이 물과 이산화탄소로 산화될 때의 자유에너지변화량($\Delta G_{CH_4} = -818\text{ kJ/mol}$)로부터 구하였으며, $W_E(=C \times E_{APP})$ 는 공급된 전기에너지량(kJ/day)이다. C는 시간에 따른 전류를 적분하여 구한 총 쿨롱이며, $E_{APP}(V)$ 는 산화전극과 환원전극 사이에 인가한 전위차이다. $W_S(=n_S \times \Delta G_S)$ 는 제거된 COD로부터 계산한 기질의 에너지 함량이다. 여기서, n_S 는 제거된 기질의 몰수이며, ΔG_S 는 포도당이 물과 이산화탄소로 산화될 때의 자유에너지변화량($\Delta G_S = -2870\text{ kJ/mol}$)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄발생량 및 유기물감량

본 연구에서는 인가전압을 0.3 V로 고정하고 HRT를 20일에서 10일까지 점차 감소시키면서 165일간 운전하였던 생물전기화학 혐기성 소화조의 HRT를 5일로 변화시켰다. 이때 생물전기화학 혐기성소화조 단위부피당 일간 메탄생성량을 의미하는 비메탄생성율은 급격히 증가하였으며, 약 5일 이후부터는 점차 안정화 되었다(Fig. 2(a)). 이때 정상상태에서 바이오가스의 메탄함량은 73.8%이었으며, 비메탄생성율은 1.32 L CH₄/L.d로서 대단히 높았다(Fig. 2(b)). 혐기성소화조에서 발생하는 바이오가스 조성은 일반적으로 유입 유기물질의 조성에 의해 달라지지만, 하수슬러지를 처리하는 혐기성 소화조의 경우 메탄 함량이 55-65% 정도인 것으로 알려졌다.^{11,19)} 생물전기화학 혐기성소화조에서 바이오가스 메탄함량은 일반적으로 양론식으로부터 추정된 값보다 높게 유지되는데 이것은 이산화탄소의 환원반응에 대한 형식전위보다 낮은 환원전극 전위조건에서 이산화탄소와 수소이온을 이용하여 메탄을 생성시키는 생물전기화학적 환원반응이 일어나기 때문이다. 생물전기화학적 이산화탄소의 환원반응은 일반적인 혐기성소화조의 경우보다 생물전기화학 혐기성소화조의 pH 값이 높게 유지되는 원인 중의 한가지이기도 하다.²⁰⁾ 최근에는 생물전기화학적 방법

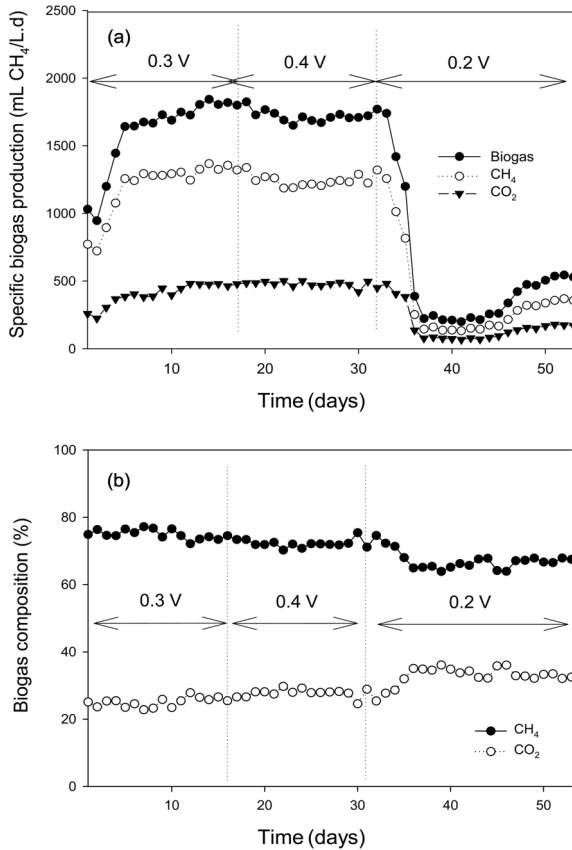


Fig. 2. (a) Bioelectrochemical biogas production and (b) composition at different applied voltages.

으로 이산화탄소를 환원시키는 원리를 적극적으로 이용하여 바이오가스의 메탄함량을 더욱 높여 개질하기 위한 연구도 진행되고 있다.²⁰⁾ 하수슬러지를 처리하는 중온 재래식 혐기성소화조의 경우 대개 HRT 20일 이상에서 운전하는데 이 경우 유기물부하율은 0.8 g VS/L.d 정도이며, VS 제거율과 비메탄생성율은 평균 43.5% 및 0.17 L CH₄/L.d 정도이다.¹⁾ 본 연구에서 HRT 5일로 운전한 생물전기화학 혐기성소화조의 유기물부하율은 5.76 g VS/L.d이었다. 또한, 생물전기화학 혐기성소화조의 인가전압 0.3 V에서 정상상태의 COD 및 VS 제거율은 약 38.7% 및 52.2%이었다(Fig. 3). 따라서, 0.3 V를 인가한 생물전기화학 혐기성소화조의 높은 비메탄생성율은 바이오가스의 높은 메탄함량과 일반 혐기성소화조에 비하여 높은 유기물부하율 그리고 높은 유기물감량율에 기인함을 알 수 있다.

운전 18일 경부터 인가전압이 0.4 V로 변경하였을 때 비메탄생성율은 서서히 감소하는 경향을 보였으나 1주일 이후부터는 점차 안정화되었다. 정상상태의 비메탄생성율은 1.24 L CH₄/L.d로서 인가전압 0.3 V보다 약간 낮았으며, 바이오가스의 메탄함량은 72.4%로서 인가전압 0.3 V에 비해서 약간 감소하였다. 인가전압이 0.3 V에서 0.4 V로 증가하였을 때 비메탄생성량 및 바이오가스의 메탄함량이 감소한 것은 전극에서의 생물전기화학반응을 단순한 전기화학전극 반응만으로 설명할 수 없음을 보여주는 결과이다. 인

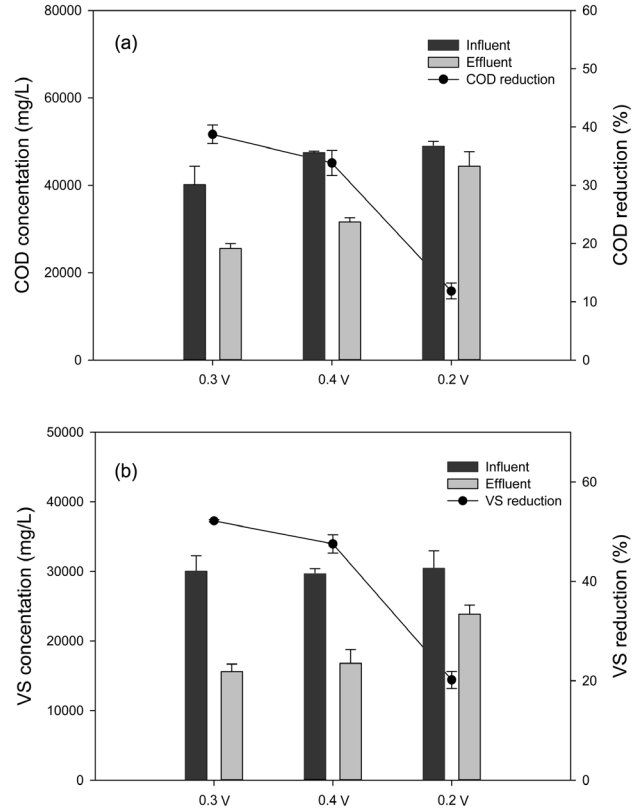


Fig. 3. Removal efficiencies of COD and VS in bioelectrochemical anaerobic digester at different applied voltages.

가전압을 증가시키면 생물전기화학 혐기성소화조의 운전환경에 따라 다소 차이가 있을 수 있지만 Fig. 6에서 보는바와 같이 산화전극의 전위는 양의 방향으로 증가하며, 환원전극의 전위는 음의 방향으로 증가한다. 이때 산화전극과 환원전극의 전위변화량의 합은 인가전압의 변화와 같다. 통상적으로 생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극 및 환원전극 표면에서 부착성장하는 미생물들은 전기적으로 활성을 가진 가진 종들이 우점한다.^{8,9,15)} 또한, 전극의 전위에 따라 표면에 우점하는 미생물의 종과 활성이 달라지기 때문에 생물전기화학 반응의 촉매활성에 크게 영향을 미칠 수 있다.^{9,15)} 이것은 인가전압 0.4 V에서 환원전극 표면에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 메탄생성균의 활성이 인가전압 0.3 V에 비하여 감소하였음을 의한다. 문헌에서는 환원전극의 전위가 생성물인 메탄 또는 수소의 생성에 크게 영향을 미친다고 보고하고 있다.^{17,21)}

운전 32일째 인가전압을 0.2 V로 변경하였을 때 비메탄생성율은 급격히 감소하였으며, 약 2주 이상 경과한 후부터 점차 회복되기 시작하였다. 정상상태의 비메탄생성율은 0.34 L CH₄/L.d로서 0.3 V 및 0.4 V에 비하여 크게 낮았다. 그러나, 바이오가스의 메탄함량은 비메탄생성율과는 달리 인가전압의 변화에 민감하게 변동하지 않았으며, 메탄함량은 정상상태에서 67.3%로서 0.3 V 및 0.4 V와 비교시 감소폭이 작았다. 인가전압 0.2 V에서 비메탄생성율이 크게 감소한 것은 전극표면에서 생물전기화학적인 이산화탄소의 환원

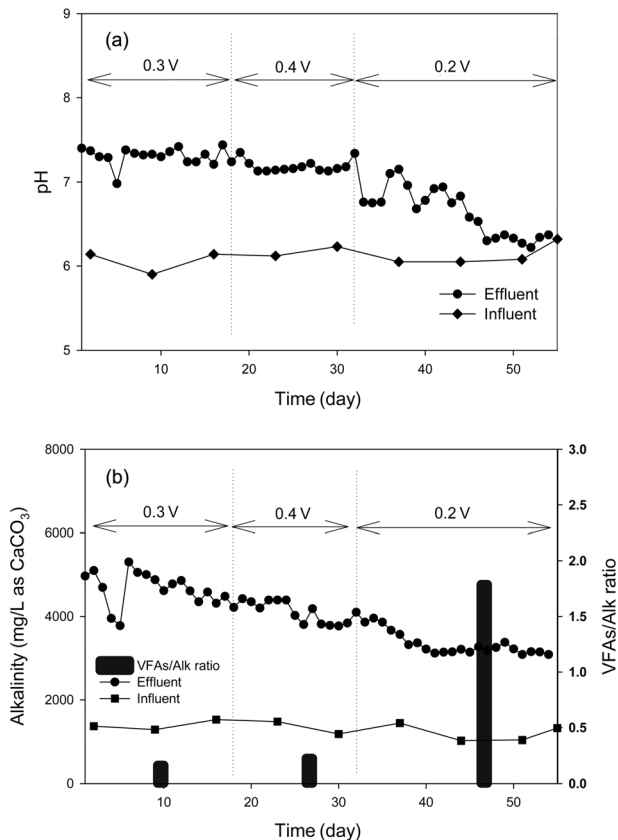


Fig. 4. Changes of pH and alkalinity with the operation time at the applied voltages.

응의 속도가 크게 감소하였다는 것을 의미한다. 그러나, 바이오가스의 메탄함량의 변화가 상대적으로 작다는 것은 메탄생성반응의 주요 기작이 생물전기화학 반응임을 나타낸다. Fig. 3(a)와 (b)에서는 유입 및 유출 슬러지의 COD와 VS에 대한 정상상태의 농도를 정리한 것이다. 유입슬러지의 VS는 30 ± 2.5 g/L로서 변동이 그 변동폭이 크지 않았다. 그러나, 이때 VS 제거율은 비메탄생성물의 경우와 같이 인가전압 0.4 V에서는 47.5%로 인가전압 0.3 V의 52.2%보다 약간 감소하였으나, 인가전압 0.2 V에서는 20.2%로 크게 감소하였다. 인가전압에 따른 COD제거율은 VS 제거율과 비슷한 경향을 보였다.

3.2. 소화조의 상태변수(pH, 알칼리도, VFAs)

Fig. 4(a)에서는 생물전기화학 혐기성소화조에서 인가전압의 변화에 따른 pH 값의 변화를 보여주고 있다. 생물전기화학 혐기성 소화조에서 인가전압이 0.3 V일 때 pH는 평균 7.32이었으나, 인가전압 0.4 V에서 pH는 평균 7.13으로 0.3 V일 때 보다 약간 감소하였다. 그러나, 인가전압 0.3 V 및 0.4 V에서 모두 pH는 안정한 값을 유지하였다. 그러나, 인가전압 0.2 V에서 pH는 운전시간의 경과에 따라 점차 감소하였으며, 약 6.3에서 안정화되었다. 문헌에서는 pH 6.7 이하에서 메탄생성균의 활성이 크게 감소한다고 하였다.²²⁾ 그러나, 0.2 V를 인가한 생물전기화학 혐기성소화조에서 비

메탄발생량은 0.34 L CH₄/L.d로서 재래식 혐기성소화조에 비해서는 높았으며, 바이오가스의 메탄함량이 64.8%로서 유지되었다. 이결과는 낮은 pH 범위에서 생물전기화학 반응에 의한 이산화탄소의 환원반응의 속도가 감소하지만 재래식 혐기성 소화조의 메탄생성반응에 비해 pH의 영향을 작게 받는다는 것을 의미한다. Fig. 4(b)에서는 생물전기화학 혐기성 반응조에서 알칼리도의 변화를 보여주고 있다. 인가전압 0.3 V에서 정상상태의 알칼리도는 약 4,570 mg/L as CaCO₃였으나, 인가전압을 0.4 V 및 0.2 V로 바꾸었을 때 약간 씩 감소한 뒤에 각각 3,880 mg/L as CaCO₃ 및 3,180 mg/L as CaCO₃를 유지하였다. 혐기성소화조의 알칼리도는 유기질소성분의 분해에 의해 생성되는 암모니아, 정인산, 또는 황산염의 환원반응과 VFA의 농도등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{23,24)} 정상적으로 운전되고 있는 혐기성 소화조의 VFAs/알칼리도 비는 0.1-0.3이다.²⁵⁾ 인가전압 0.3 V에서 VFAs/알칼리도의 비는 0.16이었으며, 인가전압 0.4 V에서는 0.23로서 정상적인 혐기성소화조의 운전 범위 이내의 값이었다. 그러나, 인가전압 0.2 V에서는 VFAs/알칼리도 비는 1.79로서 대단히 높았으며, 중성영역에서 pH를 유지하도록 제어하기 위한 알칼리도가 부족한 상태이었다. 이결과는 인가전압 0.2 V에서 낮은 pH 값은 높은 VFAs 농도와 낮은 알칼리도에 기인하였음을 의미한다.

VFAs는 혐기성 분해반응의 중간 생성물이기 때문에 VFAs의 농도와 성상은 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능을 평가할 수 있는 중요한 지표이다. 생물전기화학 혐기성 소화조로 유입되는 유입수의 VFAs 농도는 3,828-3,196 mg COD/L로 큰 차이가 없었다. 그러나, 생물전기화학 혐기성 소화조의 VFAs의 농도는 인가전압에 따라 큰 차이를 보였다(Fig. 5(a)). 인가전압이 0.3 V 및 0.4 V에서 VFAs의 농도는 749 mg COD/L 및 881 mg COD/L로서 낮은 값을 유지하였다. 그러나, 인가전압 0.2 V에서 VFAs의 농도는 5,684 mg COD/L로 크게 증가하였다. 이 결과는 인가전압 0.2 V에서 유기산을 분해하여 이산화탄소를 생성시킨 뒤 메탄으로 환원하는 생물전기화학반응의 활성이 크게 감소하였음을 의미한다. 인가전압에 따른 생물전기화학 혐기성소화조의 VFAs 성상은 Fig. 5(b)와 같다. 인가전압 0.3 V일 때 VFAs 성상은 초산이 93.5%, 포믹산이 4.1%, 그리고 프로피온산이 2.45%로서 초산이 대부분을 차지하였다. 인가전압 0.4 V에서는 초산이 67.1%로서 가장 많았으나, 포믹산과 프로피온산이 각각 9.1% 및 23.8%로서 0.3 V에서 비해서 높았다. 이것은 0.3 V에 비하여 0.4 V에서는 이산화탄소를 환원시켜 메탄을 생성하는 생물전기화학 반응이 상대적으로 감소하였으며, 이로 인하여 수소분압이 0.3 V에 비하여 약간 증가하였을 수 있음을 의미한다. 일반적으로 혐기성소화조에서 VFAs의 성분은 수소분압이 높아질수록 경우 탄소수가 많은 VFAs들의 비율이 점차 높아진다고 알려지고 있다.¹⁾ 이와 같은 이산화탄소의 환원반응에 의한 수소분압 증가가 휘발산지방산의 조성에 미치는 영향은 인가전압 0.2 V에서 더욱 뚜렷하였는데 인가전압 0.2 V에서 VFAs 조성을 살펴

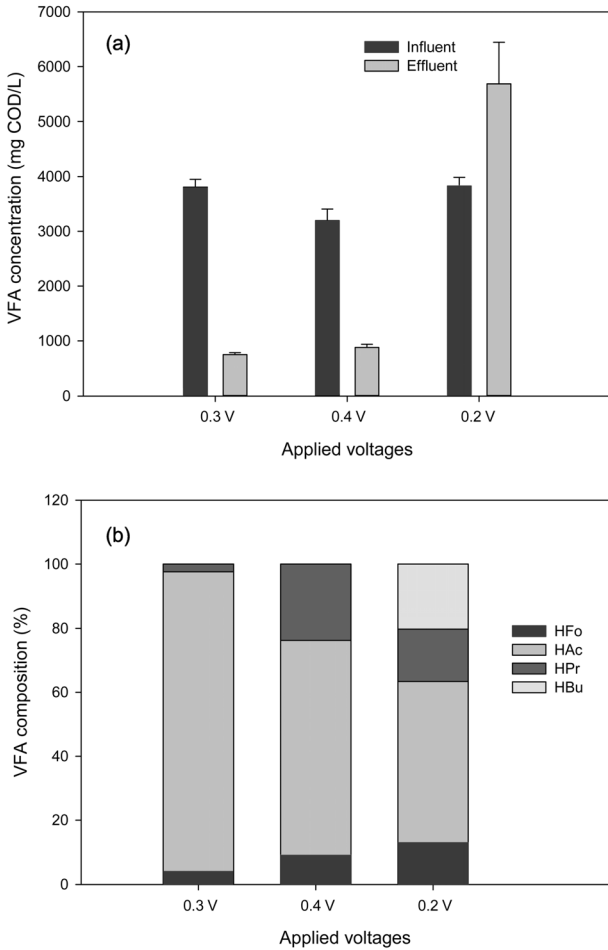
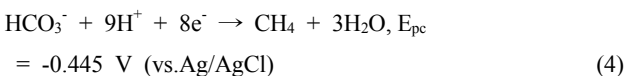
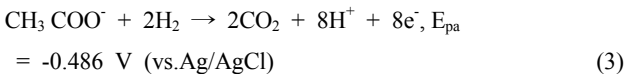


Fig. 5. (a) Levels of volatile fatty acids and (b) their compositions at different applied voltages.

보면 프로피온산과 뷰티르산이 각각 16.4% 및 20.2%로 크게 증가하였다.

3.3. 전극전위 및 에너지효율

Fig. 6에서는 정상상태에서 인가전압에 따른 산화전극과 환원전극의 전위를 보여주고 있다. 산화전극과 환원전극에서 각각 유기물이 산화되고 이산화탄소가 환원되어 메탄을 생성하는 생물전기화학 반쪽반응식은 아래 식 (3) 및 (4)와 같다.²⁶⁾



식 (3) 및 (4)에서 보면 표준상태에서 산화전극 반응은 -0.486 V (vs. Ag/AgCl) 이상에서 열역학적으로 가능하며, 환원전극에서 메탄이 생성되는 반응은 전극의 전위가 -0.455

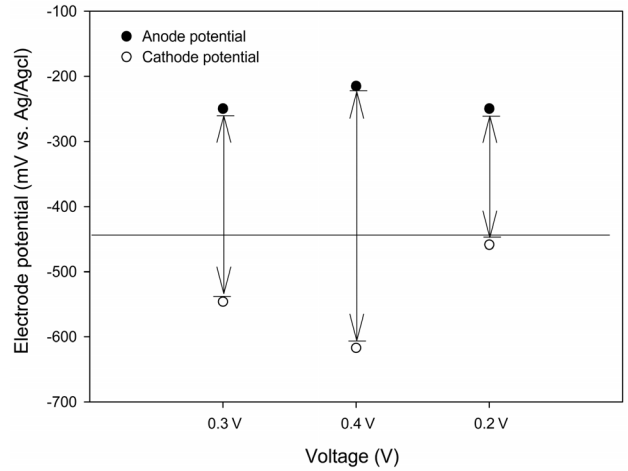


Fig. 6. Potentials of anode and cathode at different applied voltages.

V (vs. Ag/AgCl) 이하일 때 이루어진다. 본 연구에서 생물 전기화학 혐기성소화조에 0.2~0.4 V의 전압을 인가하였을 때 산화전극 전위는 -0.21~0.25 V로서 열역학적으로 산화전극 반응이 정상적으로 이루어질 수 있는 전위조건이었다. 그러나 환원전극 전위의 경우는 인가전압 0.3 V 및 0.4 V에서 각각 -0.546 V 및 -0.61 V였으나, 인가전압 0.2 V에서는 -0.459 V로서 환원반응의 표준전위 -0.445 V와 차이가 작았다. 생물전기화학 혐기성소화조는 35°C에서 운전되며, 전극의 산화환원반응에 관여할 수 있는 다양한 중간생성물들이 존재하기 때문에 산화전극 및 환원전극에서 반응이 진행되기 위해 필요한 형식전위는 식 (3) 및 (4)의 표준전위와 차이가 있을 수 있다. 그러나, 표준전위와 큰 차이가 없는 인가전압 0.2 V에서의 -0.459 V는 환원전극에서의 생물전기화학적 메탄생성반응에 대한 열역학적 구동력이 매우 작다는 것을 암시한다. 이것으로부터 인가전압 0.2 V에서의 낮은 비메탄생성량과 바이오가스의 메탄함량, 그리고 낮은 유기물분해율 등은 환원전극에서의 낮은 메탄생성반응 활성화에 기한한 것임을 알 수 있다.

Table 1에서는 전기에너지 공급량과 유기물제거율 대비한 메탄생성량으로 평가한 생물전기화학 혐기성소화조의 에너지 효율을 보여주고 있다. 생물전기화학 혐기성 반응조에서 에너지효율은 인가전압 0.3 V에서 89.4%로 가장 높았으며, 인가전압 0.4 V에서 84.1%이었으나, 인가전압 0.2 V에서 에너지 효율은 54.7%로 크게 감소하였다.

Table 1. Energy efficiencies of the bioelectrochemical anaerobic digestion at different applied voltages

Applied voltage	W_{CH_4}	W_E	W_S	$W_E + W_S$	$\eta \left(\frac{W_{\text{CH}_4}}{W_E + W_S} \right)$
0.3 V	579.72	72.61	575.79	648.40	89.41
0.4 V	542.04	90.63	554.27	664.99	84.05
0.2 V	150.74	54.43	221.13	644.90	54.70

4. 결론

내부에 산화전극과 환원전극을 설치한 생물전기화학 혐기성소화조의 하수슬러지 처리 성능에 미치는 인가전압의 영향을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 0.3 V를 인가하였을 때 혐기성소화조의 상태변수인 pH와 알칼리도, VFAs 농도는 안정한 상태에서 적절한 값을 유지하였으며, VFAs의 주요 구성성분은 초산(93.5%)이었다. 이때 VS 감량율은 52.2%이었으며, 비메탄가스발생량과 바이오가스의 메탄함량은 1.32 L CH₄/L.d 및 73.8%로서 높은 하수슬러지 혐기성소화성능을 보였다.

2) 인가전압 0.4 V에서는 pH와 VFAs는 안정하게 유지되었으나, VFAs의 초산의 함량이 67.1%로 감소하고 포믹산(9.1%)과 프로피온산(23.8%)의 함량이 증가하였다. 또한, VS 감량율이 47.5%로 감소하고 비메탄가스발생량과 바이오가스의 메탄함량은 각각 1.24 L CH₄/L.d 및 72.4%로서 0.3 V를 인가하였을 때보다 하수슬러지의 혐기성소화 성능이 약간 낮았다.

3) 인가전압 0.2 V에서는 pH가 6.3까지 감소하였으며, VFA 농도가 5,684 mg COD/L까지 크게 축적되었으며, VFAs의 조성에서 프로피온산과 뷰티르산의 함량이 크게 증가하였다. VS 감량율 및 비메탄가스발생량, 바이오가스의 메탄함량은 인가전압 0.3 V에 비하여 크게 낮았다. 인가전압 0.2 V에서 하수슬러지의 생물전기화학적 혐기성소화성능이 크게 감소한 것은 환원전극에서 이산화탄소가 메탄으로 환원되기 위해 필요한 전극전위 구동력이 작기 때문으로 평가되었다.

4) 생물전기화학 혐기성소화조에 공급한 전기에너지와 제거된 유기물 함유에너지에 대비한 생성메탄 함유에너지로 평가한 에너지효율은 인가전압 0.3 V에서 89.4%로 가장 높았으며, 인가전압 0.4 V에서 84.1%이었으나, 인가전압 0.2 V에서 에너지 효율은 54.7%로 크게 감소하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2014R1-A2A1A11054448).

KSEE

References

1. Song, Y. C., Kwon, S. J. and Woo, J. H., "Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge," *Water Res.*, **38**(7), 1653~1662(2004).

2. Liu, H., Grot, S. and Logan, B. E., "Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(11), 4317~4320(2005).
3. Sasaki, K., Morita, M., Sasaki, D., Hirano, S., Matsumoto, N., Watanabe, A., Ohmura, N. and Igarashi, Y., "A bioelectrochemical reactor containing carbon fiber textiles enables efficient methane fermentation from garbage slurry," *Biore-sour. Technol.*, **102**(13), 6837~6842(2011).
4. Tartakovsky, B., Mehta, P., Bourque, J. S. and Guiot, S. R., "Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater," *Bioresour. Technol.*, **102**(10), 5685~5691(2011).
5. Villano, M., Monaco, G., Aulenta, F. and Majone, M., "Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor," *J. Power Sources*, **196**(22), 9467~9472(2011).
6. Zhang, J., Zhang, Y., Quan, X. and Chen, S., "Effects of ferric iron on the anaerobic treatment and microbial biodiversity in a coupled microbial electrolysis cell (MEC) e Anaerobic reactor," *Water Res.*, **47**(15), 5719~5728(2013).
7. Rabaey, K. and Rozendal, R. A., "Microbial electrosynthesis - revisiting the electrical route for microbial production," *Nat. Rev. Microbiol.*, **8**, 706~716(2010).
8. Sun, M., Sheng, G. P., Zhang, L., Xia, C. R., Mu, Z. X., Liu, X. W., Wang, H. L., Yu, H. Q., Qi, R., Yu, T. and Yang, M., "An MEC-MFC-Coupled System for Biohydrogen Production from Acetate," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(21), 8095~8109(2008).
9. Cheng, S., Xing, D., Call, D. F. and Logan, B. E., "Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis," *Environ. Sci. Technol.*, **43**(10), 3953~3958(2009).
10. Eerten-Jansen, M. C. A. A. V., Heijne, A. T., Buisman, C. J. N. and Hamelers, H. V. M., "Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: long-term performance and perspectives," *Int. J. Energ. Res.*, **36**(6), 809~819(2011).
11. Noren, D. A. and Hoffman, M. A., "Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models," *J. Power Sources*, **152**, 175~181(2005).
12. Song, Y. C., Kim, D. S., Woo, J. H., Yoo, K. S., Chung, J. W. and Lee, C. Y., "Surface modification of the anode for performance improvement of microbial fuel cell, in Proceedings of the 2011 Co-conference, KOREA, EXCO, Daegu, pp. 162~164(2011).
13. Baek, W. K. and Park, S. M., *Electrochemistry: Science and Technology of Electrode Processes*, 2nd ed, Cheong Moon Gak, Seoul, pp. 59~84(2003).
14. Feng, Y., Zhang, Y., Chen, S. and Quan, X., "Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron-graphite electrode," *Chem. Eng. J.*, **259**, 787~794(2015).
15. Commault, A. S., Lear, G., Packer, M. A. and Weld, R. J., "Influence of anode potentials on selection of Geobacter strains in microbial electrolysis cells," *Bioresour. Technol.*, **139**, 226~234(2013).
16. Kundu, A., Sahu, J. N., Redzwan, G. and Hashim, M. A.,

- “An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell,” *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**(4), 1745~1757(2012).
17. Wang, A., Liu, W., Cheng, S., Xing, D., Zhoud, J. and Logan, B. E., “Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells,” *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**(9), 3653~3658(2009).
 18. APHA, American Public Health Association, Standard Methods for the examination of water and wastewater, APHA, WWA, Washington, D. C.(2005).
 19. Takashima, M. and Tanaka, Y., “Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**(2), 773~779(2014).
 20. Xu, H., Wang, K. and Holmes, D. E., “Bioelectrochemical removal of carbon dioxide (CO₂): An innovative method for biogas upgrading,” *Bioresour. Technol.*, **173**, 392~398(2014).
 21. Guo, X., Liu, J. and Xiao, B., “Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells,” *Int. J. Hydr. Energ.*, **38**, 1342~1347(2013).
 22. Chen, C. C., Lin, C. Y. and Chang, J. S., “Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate,” *Mircen J. Appl. Micro.*, **57**(1), 56~64(2001).
 23. Capri, M. G. and Marais, G. V. R., “pH adjustment in anaerobic digestion,” *Water Res.*, **9**(3), 307~313(1975).
 24. Munch, V. E. and Greenfield, P. F., “Estimating VFA concentration in prefermenters by measuring pH,” *Water Res.*, **32**(8), 2431~2441(1998).
 25. Padilla-Gasca, E., López-López, A. and Gallardo-Valdez, J., “Evaluation of Stability Factors in the Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater,” *J. Bioremed. Biodegrad.*, **2**(114), doi:10.4172/2155-6199.1000114(2011).
 26. Hamelers, H. V. M., Heijne, A. T., Sleutels, T. H. J. A., Jeremiasse, A. W., Strik, D. P. B. T. B. and Buisman, C. J. N., “New applications and performance of bioelectrochemical systems,” *Mircen. J. Appl. Micro.*, **85**(6), 1673~1685(2010).