

하수슬러지를 기질로 하는 미생물전기분해전지에서 전극간 거리가 메탄 생산에 미치는 영향

Influence of Electrode Spacing on Methane Production in Microbial Electrolysis Cell Fed with Sewage Sludge

임성원 · 안용태* · 정재우[†]

Seongwon Im · Yongtae Ahn* · Jae-Woo Chung[†]

경남과학기술대학교 환경공학과, 녹색기술연구소 · *경남과학기술대학교 에너지공학과

Department of Environmental Engineering, Green Technology Institute,

Gyeongnam National University of Science and Technology

*Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

(Received November 12, 2015; Revised December 10, 2015; Accepted December 23, 2015)

Abstract : Effect of electrode spacing on the performance of microbial electrolysis cells(MECs) for treating sewage sludge was investigated through lab scale experiment. The reactors were equipped with two pairs of electrodes that have a different electrode spacing (16, 32 mm). Shorter electrode distance improved the overall performance of MEC system. With the 16 mm of electrode distance, the current density was 3.04~3.74 A/m² and methane production was 0.616~0.804 Nm³/m³, which were higher than those obtained with 32 mm of electrode spacing (1.50~1.82 A/m², 0.529~0.664 Nm³/m³). The COD removal was in the range of 34~40%, and the VSS reduction ranged 32~38%. As the current production increased, VSS reduction and methane production were increased possibly due to the improved bioelectrochemical performance of the system. Methane production was more affected by current density than VSS reduction. These results imply that the reducing the electrode spacing can enhance the methane production and recovery from sewage sludge with the decreased internal resistance, however, it was not able to improve VSS reduction of sewage sludge.

Key Words : Microbial Electrolysis Cell, Electrode Spacing, Sewage Sludge, Methane Production, Organic Matter Reduction

요약 : 하수슬러지를 처리하는 미생물전기분해전지(Microbial electrolysis cell, MEC)의 성능에 미치는 전극간 거리의 영향에 관한 실험실 규모 실험을 수행하였다. 각각 다른 전극간 거리(16, 32 mm)를 가진 두 쌍의 전극이 설치된 MEC 반응기가 안정적으로 이루어질 때 전류발생량, 메탄발생량, 메탄수율 등 MEC 성능에 미치는 전극간 거리의 영향을 분석하였다. 전극간 거리가 16 mm일 때, 전류밀도와 메탄발생량은 각각 3.74 A/m²과 0.616~0.804 Nm³/m³으로 전극간 거리가 32 mm인 조건에서의 1.50~1.82 A/m²과 0.529~0.664 Nm³/m³보다 높게 나타났다. COD 및 VSS의 제거효율은 각각 34~40%와 32~38%의 범위를 가지는 것으로 나타났다. 전류밀도가 증가함에 따라 MEC의 생물전기화학적 성능이 향상되어 VSS 감소와 메탄생성이 증가하는 것으로 나타났으며 전류밀도는 VSS 제거효율보다 메탄수율에 상대적으로 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

주제어 : 미생물전기분해전지, 전극간 거리, 하수슬러지, 메탄생산, 유기물 감량

1. 서론

하수슬러지는 수처리 과정에서 생성되는 부산물로 탄수화물(7-11%), 단백질(35-61%), 기타 성분으로 이루어져 있으며 수질환경기준의 강화와 하수처리장 추가증설로 인해 배출량이 증가하고 있어 많은 문제를 야기하고 있다.¹⁻⁴⁾ 하수슬러지의 처리·처분비용은 하수처리장 전체 운영비의 50~60%를 차지할 정도로 높을 뿐 아니라 그 과정에서 환경오염이 발생할 우려가 있으므로 하수슬러지의 감량화와 안정화가 필요하다.⁵⁾

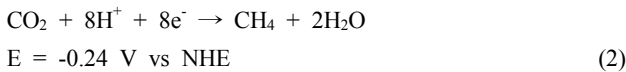
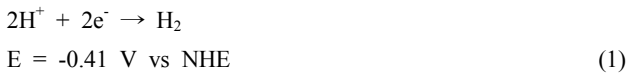
혐기성소화는 슬러지로부터 메탄을 생산하면서 슬러지 감량 및 안정화가 가능하고 유해균을 없앨 수 있으므로 널리 활용되고 있다. 일반적으로, 운전온도에 따라 중온 혐기성소화(30-40℃)와 고온 혐기성소화(55℃)로 나눌 수 있으며,

비교적 낮은 에너지 요구량과 높은 안정성으로 인해 중온 조건에서 많이 운영되고 있다.⁶⁾ 하지만 다양한 미생물의 복합작용으로 이루어지는 혐기성소화는 메탄생성균의 느린 성장속도, 낮은 소화효율, 긴 수리학적 체류시간 등과 같은 문제점을 지니고 있는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 최근에는 물리·화학적 처리방법이나, 초음파 기술 등 다양한 전처리 방법을 이용해서 전체반응의 율속 단계(rate-determining step)인 가수분해 반응의 속도를 향상시킬 수 있는 기술을 개발하고 있으나 초기 투자비가 높고 많은 에너지가 요구된다는 단점이 있다.^{6,8)}

미생물전기분해전지(microbial electrolysis cell, MEC)는 미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)의 변형된 기술로 혐기성소화보다 유기물 제거율이 높을 뿐만 아니라 메탄 회수율도 높일 수 있으므로 대안기술로서 주목받고 있다.^{1,5)}

[†] Corresponding author E-mail: jwchung@gntech.ac.kr Tel: 055-751-3348 Fax: 055-751-3484

MEC는 산화전극과 환원전극으로 나뉘고 산화전극에 존재하는 미생물이 유기물질을 산화시켜 전자를 생산하고, 생산된 전자는 회로를 따라 환원전극으로 이동한 후 최종적으로 메탄으로 전환된다.^{9,10} MEC에서의 메탄생성 방법은 두 가지로 알려져 있다. 즉, 수소와 이산화탄소가 결합하여 생성되는 hydrogenotrophic methanogenesis와 유기물 분해에 의해 생성된 전자, 수소이온, 이산화탄소로부터 메탄이 생성되는 acetoclastic methanogenesis 과정이다.¹¹ 이론적으로 표준조건(1 atm, pH 7)에서 hydrogenotrophic methanogenesis는 식 (1)과 같이 환원전극의 전위가 -0.41 V (vs a standard hydrogen electrode, SHE)에서 수소가 생성되고 이산화탄소의 환원작용으로 생산되는 메탄은 -0.24 V로 더 높은 전위에서 메탄을 생성할 수 있다.¹²



중온 혐기성소화에서 메탄생성은 에너지요구량이 적은 acetoclastic methanogenesis 과정에 의해 아세트산으로부터 생성(70%)되지만, 메탄이 생성되는데 적어도 3~5일이 필요하다.^{13,14} 이에 비하여 MEC는 외부로부터 전압을 공급함으로써 수소생성을 촉진시켜 상대적으로 짧은 시간(<1일)에 수소를 이용하여 메탄을 생성할 수 있는 hydrogenotrophic methanogenesis 과정의 활성도를 높일 수 있으므로 혐기성소화의 단점을 극복할 수 있는 기술이다.^{9,13} MEC의 성능은 전기적으로 활성을 가진 박테리아(electrochemically active bacteria, EAB)의 활성도에 따라 달라지고 인가전압, 고형물 체류시간, 온도, 전극 재질, 슬러지의 성상 및 농도 등의 영향을 받는다.¹⁵ 인가전압의 크기는 미생물의 군집과 전류발생량을 변화시켜 수소 생성속도에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 0.3 V에서 가장 높은 메탄수율을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{11,11} 또한 슬러지 체류시간이 감소하면 중온 혐기성소화에서는 VSS 제거효율이 감소하지만 저온조건(22.5 ± 0.5 °C)에서 운전한 MEC에서는 큰 영향이 없는 것으로 나타나 MEC는 혐기성소화보다 유기물을 빠르게 제거시키는 것으로 나타난 바 있다. 이와 더불어 MEC에서 발생하는 전류가 10 A/m³에서 25 A/m³으로 증가함에 따라 MEC에서 발생하는 메탄발생 속도도 증가하는 것으로 나타났다.¹³ Kyazze 등¹⁶은 25 °C 이하 또는 40 °C 이상에서 MEC를 운전하면 EAB의 활성도가 떨어져 발생전류가 감소하므로 메탄발생 속도 또한 점차 떨어진다는 결과를 얻었다. MEC에서 전자전달 역할을 하는 전극의 재질은 전위를 결정하는 중요한 인자로 알려져 있으며 성능은 좋으나 가격이 비싼 백금전극을 대체할 수 있는 전극을 개발하기 위한 연구도 진행되어 왔다.¹² 이와 같이 MEC에서 전류발생량은 메탄발생속도 및 회수율에 직접적인 연관이 있으며 전류발생량을

증가시키기 위한 미생물 활성도, 전극재질 등에 관한 연구는 강도높게 이루어지고 있으나 전극의 배치나 전극간 거리에 관한 연구는 부족한 실정이다. MEC의 경우, 에너지 손실을 줄이기 위한 전극간 거리의 최적화와 관련된 연구들이 진행되어 왔다.¹⁷⁻¹⁹ 이를 통해 전극간 거리의 감소는 산화·환원전극 사이에 발생하는 내부저항(internal resistance)의 한 요소인 분극 저항(polarization resistance)을 감소시켜 발생전압 및 전류를 향상시킬 수 있다는 연구 결과가 발표되었다.

본 연구에서는 하수슬러지 처리를 위한 MEC 반응기에서 산화·환원전극 사이의 거리가 메탄 생성량 및 유기물 제거효율 등과 같은 MEC의 성능에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 즉, 전극간 거리가 16 mm와 32 mm인 MEC 시스템을 동시에 운전하면서 다양한 성능인자들을 관찰하여 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. MEC 구성 및 운전

본 연구에서 사용한 반응기는 아크릴을 이용하여 원기둥 형태(D170 × H200 mm)로 제작하였으며 내부에 두 쌍의 산화·환원전극을 배치시켰다(Fig. 1). MEC 반응기는 전극간 거리가 16 mm (ED16)와 32 mm (ED32)인 두 개의 시스템을 운전하였다. 산화 및 환원전극(W30 × L90 × t3.3 mm)으로 graphite felt (Morgan Co, UK)를 사용하였으며 슬러지 혼합으로 인한 형태변형을 막기 위해 아크릴 틀에 고정시켜 사용하였다. 산성화된 포화염수로 채워진 가스포집기를 외부에 설치하여 반응기에서 발생된 바이오가스량을 측정하였다.

혐기성소화 슬러지와 생슬러지는 P시 Y 환경사업소에서 운전 중인 혐기성소화조와 J시 하수처리장의 침전지에서 채취하였고 눈금간격 1.18 mm 표준체(16 mesh)를 이용하여

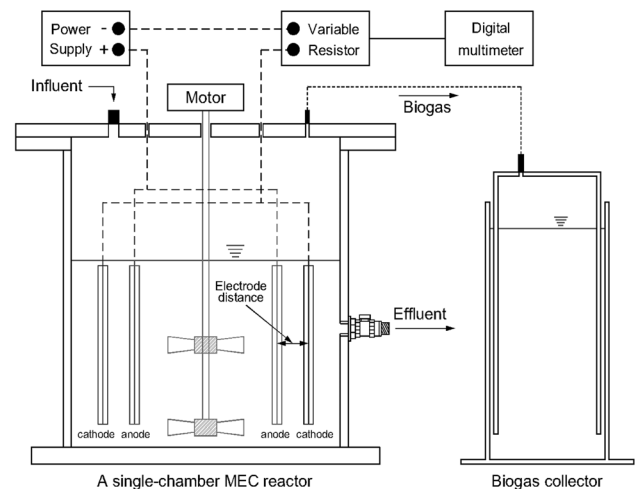


Fig. 1. Schematic diagrams of a single-chamber microbial electrolysis cell.

고형물을 제거한 후 사용하였다. 스테인레스 와이어(0.14 mm)를 이용하여 전극, 전원공급장치, 저항을 연결하는 회로를 구성하였으며 외부전압은 0.3 V, 저항은 10 Ω인 조건에서 운전하였다. 반응기 중앙부에 설치된 교반기(혼합속도 100 rpm)를 설치하여 슬러지가 충분히 혼합되도록 하였다. MEC에 미생물을 접종하고 운전을 안정화시키기 위해 약 30일 동안 혐기성소화슬러지와 생슬러지를 1:1의 비율로 혼합한 슬러지를 공급하여 혐기성 미생물이 전극에 충분히 부착하도록 하였고 그 후부터 혐기성소화슬러지와 생슬러지 혼합비율 3:7로 변경하여 운전하였다. MEC의 안정화가 이루어진 후에는 생슬러지만을 공급하였으며 슬러지를 공급한 시점부터 바이오 가스 발생량이 멈추는 시점까지의 사이클(~8일)을 두 번 반복하며 실험하였다. 온도 센서가 장착된 가열시스템을 이용하여 반응기 내부 온도를 전기활성을 가진 미생물이 최대 활성을 가지는 것으로 알려진 30±2°C로 유지하였다.^{15,16)}

2.2. 분석방법

2.2.1. 슬러지 특성

유입되는 슬러지의 성상과 MEC의 성능 인자들을 알아보기 위해 운전 전후에 슬러지를 채취하여 Standard Methods (America Public Health Association (APHA, 1998))에 따라 pH, 알칼리도, TCOD, SCOD, TSS, VSS를 분석하였다. pH와 알칼리도는 pH meter (Sevencompact S220, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 측정하였고 TCOD, SCOD, TSS, VSS는 슬러지를 50~100배 희석하여 분석하였으며 각 사이클별 생슬러지와 혐기성소화슬러지의 성상은 Table 1과 같다.

2.2.2. 바이오 가스 분석

MEC에서 발생하는 바이오가스의 정량 및 정성 분석은 한 사이클(총 8일) 동안 초기 4일, 마지막 2일 동안 총 6회 분석하였다. 바이오가스의 성상 분석을 위해 MEC 반응기와 가스포집기의 가스를 실린지 및 포집백을 이용하여 채취하고 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Gas Chromatography (Series 580, GowMac Instrument

Table 1. Characteristics of raw sludge and seed sludge

Parameter	First cycle		Second cycle	
	Raw	Seed	Raw	Seed
pH	6,2	7,6	6,0	7,2
Alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	800,5	2887,0	553,1	2716,4
Total suspended solids (g/L)	16,6±0,1	11,0±0,1	21,8±0,8	14,0±0,3
Volatile suspended solids (g/L)	14,3±0,4	8,4±2,3	19,9±1,0	11,0±0,4
Total chemical oxygen demand (g/L)	21,6±0,7	12,0±0,5	25,1±0,8	20,4±1,3
Soluble chemical oxygen demand (g/L)	1,4±0,1	0,6±0,3	0,7±0,5	0,6±0,4

Co., USA)에 운반가스로 질소를 사용하여 분석하였다. 메탄 발생량은 식 (3)과 (4)를 사용하여 표준상태 조건에서의 양으로 계산하였다.

$$V_{CH_4} = M_1(V_1 + V_0) - M_0V_0 \quad (3)$$

$$V_{CH_4}(STP) = V_{CH_4(30^\circ C)} \times \frac{273.15}{273.15 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (4)$$

여기서, M₀와 V₀는 측정하기 전의 메탄 농도와 메탄 발생량이고, M₁와 V₁는 측정된 메탄 농도와 발생량이다. T는 MEC 반응기의 운전온도(°C)이고, W는 운전온도에서의 포화수증기압(mmHg)을 나타낸다.

2.2.3. 전기적 계산 및 에너지 회수율

MEC의 성능은 전류밀도(current density, I_v), 에너지 회수율(energy recovery, η_{E+S}) 등의 지표들을 활용하여 평가할 수 있다. 전류밀도는 각 전극 쌍과 연결된 외부저항에 DMM (digital multimeter, Keithley 2700)을 연결하여 30분 간격으로 측정된 전압(E)과 옴의 법칙을 이용하여 계산하였으며 전류밀도의 최대발생량은 한 사이클 중 6시간 동안 발생한 전압의 평균값을 이용하여 계산하였다.

$$I_V(A/m^3) = \frac{E}{R_{ex} \times V} \quad (5)$$

여기서, R_{ex}는 반응기에 연결된 외부저항(10 Ω) 값이고, E는 외부저항에서 측정된 발생전압이며 V는 반응기의 유효 부피를 나타낸다. 외부전원으로부터 공급되는 에너지(W_E)는 저항에서 발생하는 손실을 감하여 식 (6)과 같이 구하였다.

$$W_E(kJ) = \sum_1^n (IE_{ap}\Delta t - I^2R_{ex}\Delta t) \quad (6)$$

여기서, E_{ap}는 전원공급장치에서 반응기로 인가하는 전압이고, Δt는 반응기 운전하는 동안 전압측정 간격이다. 에너지 회수율은 시스템에 주입된 에너지의 합과 비교하여 회수된 메탄의 에너지 함량을 비로 나타낸 것으로 식 (7)과 같다.

$$\eta_{E+S} = \frac{W_{CH_4}}{W_E + W_S} \quad (7)$$

여기서, 메탄이 함유한 에너지(W_{CH₄} (kJ) = ΔH_{CH} × n_{CH₄})는 발생한 메탄의 몰수(n_{CH₄})와 메탄의 연소열(ΔH_{CH} = 890.27 kJ/mol)을 곱해서 계산하고, MEC로 공급한 기질의 에너지(W_S (kJ) = ΔH_S × n_S)는 한 사이클 동안 제거된 COD의 몰수(n_S)와 COD의 연소열(ΔH_S = 385.6 kJ/mol)을 이용하여 계산하였다.²⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지 성상 변화 및 유기물 감량

MEC 반응기에 생슬러지를 주입한 후의 혼합슬러지 및 운전 사이클이 끝난 후의 슬러지를 대상으로 주요 성분을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 반응조에 생슬러지를 공급한 후 혼합슬러지의 pH는 6.70~6.80이었으며 MEC 운전을 하고 난 후에 유출된 슬러지의 pH는 7.29~7.50으로 상승하였다. 일반적으로 메탄생성에 적합한 슬러지의 pH는 6.5~7.5의 범위를 가지는 것으로 알려져 있으므로 메탄 생성 작용이 원활히 일어난 것을 간접적으로 알 수 있다.^{4,20)} 유출 슬러지의 pH는 ED16에서는 pH 7.34~7.48, 전극간 거리가 32 mm인 ED32에서는 pH 7.29~7.42로 각각 측정되어 전극간 거리가 짧은 ED16의 pH가 조금 높은 것으로 나타났다. 혐기성 소화와는 달리 전압을 인가하여 전기화학적으로 수소를 생산하는 MEC는 인가전압이 커질수록 환원전극에서의 수소 생성속도가 향상되고 슬러지의 pH 값이 증가하게 된다. 전극간 거리가 짧은 조건에서 pH가 상대적으로 높아지는 현상은 전극간 거리의 감소에 따라 MEC 성능이 향상되어 에너지 손실을 줄일 수 있음을 보여준다.¹⁾

MEC 반응기로부터 유출되는 슬러지의 알칼리도는 $2761.4 \pm 41.7 \sim 2771.2 \pm 27.8$ mg CaCO₃/L으로 정상적인 조건에서 메탄생성이 이루어진 것을 알 수 있었으며 전극간 거리의 변화에 따른 알칼리도의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다. 즉, 혐기성 소화에서 슬러지의 알칼리도(alkalinity)는 휘발성 지방산(volatle fatty acid, VFA)의 증가에 따른 pH 감소 현상을 억제하는 역할을 하며 VFA 농도의 0.7배가 적절하며 1,500 mg CaCO₃/L 이하로 내려가지 않아야 하는 것으로 알려져 있다.^{4,23,24)}

MEC의 COD 및 VSS 제거효율은 ED16에서 35.0~40.3%와 37.3~38.4%의 범위를 가지는 것으로 나타났으며 ED32에서는 33.7~34.5%와 32.0~35.1%의 범위를 가지는 것으로 나타났다(Fig. 2). 혐기성소화에서 유기물의 생물학적 분해는 단계적으로 이루어지며, 첫 단계인 가수분해가 일어나는

Table 2. Operational parameters, conditions and the variation of sludge mixture in MECs during the two operating cycles

Operating cycle		1 st (0~8 days)		2 nd (9~16days)	
MEC		ED16-1	ED32-1	ED16-2	ED32-2
Electrode spacing (mm)		16	32	16	32
pH	Influent	6,66		6,82	
	Effluent	7,48	7,42	7,34	7,29
alkalinity (mg CaCO ₃ /L)	Influent	1463,1±20,8		1360,2±6,9	
	Effluent	2765,0±4,2	2745,4±31,9	2771,2±27,8	2761,4±41,7
COD (g/L)	Influent	17,3±0,3		23,3±0,5	
	Effluent	11,3±0,4	11,5±1,0	13,9±0,5	15,3±0,4
VSS (g/L)	Influent	11,2±2,7		16,9±0,4	
	Effluent	6,9±0,3	6,95±0,4	10,6±1,4	11,5±1,0

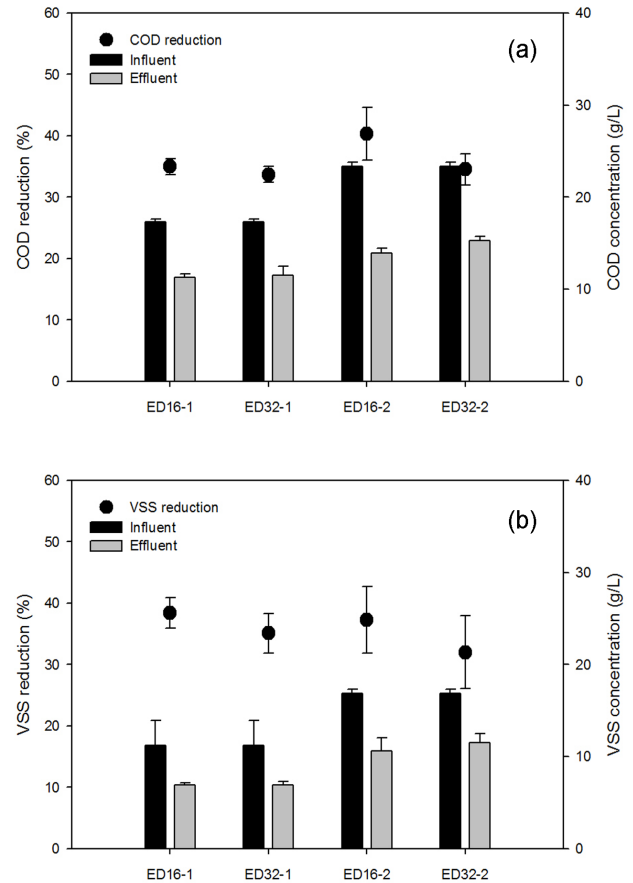


Fig. 2. (a) COD and (b) VSS reductions in MECs with different electrode spacing.

데 소요되는 시간은 탄수화물과 단백질은 약 1~3일, 지방은 약 6~8일이 소요되며 혐기성소화가 완료되는데 20~30일 정도의 긴 체류시간이 필요하다.¹³⁾ 이러한 긴 체류시간에도 불구하고 유기물 제거효율은 30~35%로 낮으며 슬러지의 가수분해 속도를 향상시키기 위해 전처리를 할 경우도 유기물 제거효율은 5~10%만이 향상되는 것으로 알려져 있다.^{6,8)} 본 연구에서 얻어진 실험 결과와 일반적인 혐기성소화를 비교하면 기존의 MEC 연구결과와 유사하게 소화과정이 일어나기 위해 필요한 시간을 단축시킬 수 있음을 보여준다.¹³⁾ 전극간 거리의 감소가 MEC의 유기물 제거효율에 미치는 영향을 살펴보면, ED32에 비해 ED16에서 COD는 1.3~5.8%, VSS는 3.3~5.3% 높은 것으로 나타났다.

3.2. 전류 발생과 바이오가스 생산

MEC에서 발생하는 전류량은 전극간 거리에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다(Fig. 3). 전극간 거리가 16 mm인 ED16에서 발생한 전류밀도의 최대값은 $3.04 \pm 0.03 \sim 3.74 \pm 0.05$ A/m³으로 전극간 거리가 32 mm인 ED32에서 발생한 전류밀도($1.50 \pm 0.01 \sim 1.82 \pm 0.03$ A/m³)보다 103~105% 높은 것으로 나타났다. 기존의 토양미생물연료전지(soil microbial fuel cell, SMFC)의 연구 결과에 따르면 산화·환원

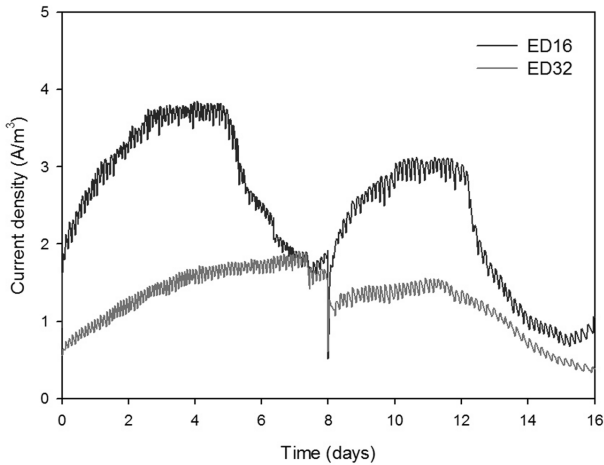


Fig. 3. The changes of current densities in MECs with different electrode spacing.

전극간 거리가 전극간 거리가 10 cm에서 8 cm으로 감소하면 환원전극에서 발생하는 분극저항의 감소로 인해 발생전압이 약 15% 증가하였다.¹⁸⁾ 액상미생물연료전지에서도 전극간 거리가 가까워질수록 내부저항이 감소하여 발생전력 및 에너지 회수율이 증가하므로 MEC 공정에서 전극간 거리의 감소에 따른 전류밀도의 발생량 증가는 내부저항의 변화에 의한 것으로 판단된다. ED16과 ED32 두 반응기에서 발생한 전류밀도는 공급슬러지의 유기물 농도가 $17.3 \pm 0.3 \text{ g} \cdot \text{COD/L}$ (0~8일)에서 $23.3 \pm 0.5 \text{ g} \cdot \text{COD/L}$ (9~16일)으로 증가할수록 17~19% 감소하였다(Table 2). MEC에서의 인가 전압이 증가하면 전류밀도가 증가하고 이와 동시에 유기물 분해속도와 바이오가스 발생속도를 향상시킬 수 있다.^{1,11)} 일반적으로 MEC에서 전류발생량은 슬러지의 체류시간이 감소하면 미생물에 의해 쉽게 분해되는 유기물과의 접촉이 향상되므로 증가하며 일정한 범위에서 유기물 농도가 높아지면 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나 슬러지의 유기물 농도가 특정범위 이상으로 증가하면 한정된 전극면적으로 인해 EAB이 이용할 수 있는 유기물의 양이 제한되므로 전류밀도가 감소하는 결과가 보고된 바 있다.^{5,13)} 따라서 본 연구에서 나타난 유기물 농도의 증가에 따른 전류밀도 감소는 EAB이 부착된 산화전극의 면적이 충분하지 못하여 일어난 현상으로 판단된다.

전체 연구기간 동안 바이오가스 내 수소는 검출되지 않았으며 안정화가 이루어진 후에 2회의 사이클 동안 관찰된 메탄과 이산화탄소 생성량을 Fig. 4에 나타내었으며 메탄 발생량과 수율을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 한 사이클의 운전이 끝난 후에 메탄발생량 및 수율은 ED16에서 $0.616 \sim 0.804 \text{ Nm}^3 \cdot \text{CH}_4/\text{m}^3$ 과 $127.6 \sim 143.2 \text{ L} \cdot \text{CH}_4/\text{kg} \cdot \text{VSS}_{\text{re}}$ 의 값을 가져 ED32의 $0.529 \sim 0.664 \text{ Nm}^3 \cdot \text{CH}_4/\text{m}^3$ 및 $122.9 \sim 124.5 \text{ L} \cdot \text{CH}_4/\text{kg} \cdot \text{VSS}_{\text{re}}$ 와 비교할 때, 각각 16~21%와 3~15%가 높은 것으로 나타났다. 전극간 거리와 무관하게 MEC로 공급되는 유기물 농도가 높은 2번째 사이클에서 메탄발생량은 높았지만 메탄수율은 유기물 농도가 높을수록 낮은 것으로

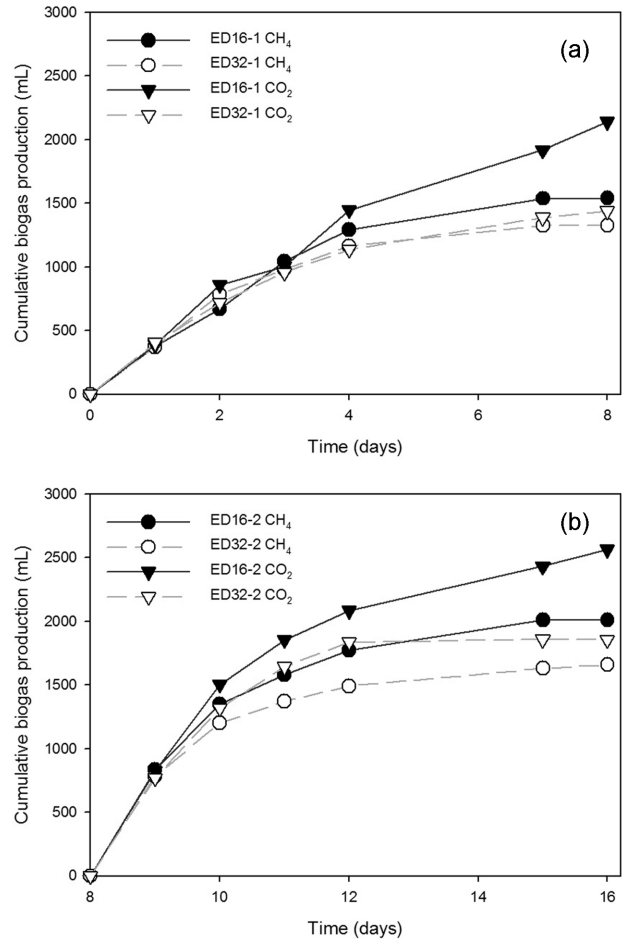


Fig. 4. Biogas production in MECs with different electrode spacing during anaerobic digestion, (a) first cycle (0-8 days), (B) second cycle (9-16 days).

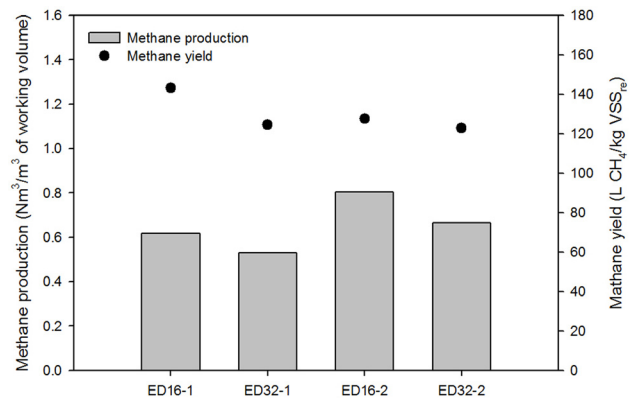


Fig. 5. The methane production and yield from MECs with different electrode spacing.

나타났다(Fig. 5). 고농도의 유기물 공급에 따라 메탄수율이 감소하는 원인은 고농도 유기물 공급에 의해 VFA가 축적되어 슬러지가 산성화되어 미생물의 활성을 감소시키거나 산화전극의 EAB와 유기물 접촉이 방해되어 물질전달이 제한됨으로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다.^{5,21,25)} 앞에서 살펴본 바와 같이 실험이 진행되는 동안 MEC 반응기의 슬러

Table 3. Energy recovered as methane, and energy efficiency terms for performance in MECs with different electrode spacing

Operating cycle	MEC	W_{CH_4} (kJ)	W_s (kJ)	W_E (kJ)	η_{E+S}
1 st (0~8 days)	ED16-1	63.8	182.8	1.31	34.9
	ED32-1	54.8	175.9	0.7	31.2
2 nd (9~16 days)	ED16-2	83.3	283.1	0.94	29.4
	ED32-2	68.8	242.2	0.53	28.4

지의 산도는 pH 6.70~6.72로 산성화가 일어나지 않았으므로 본 연구에서 유기물 농도의 증가에 따른 메탄수율 감소는 산화전극에 부착된 EAB와 유기물과의 접촉이 원활하지 못하여 얻어진 결과로 판단된다. 즉, 본 연구에서는 MEC 성능에 미치는 전극간 거리의 영향을 밝히는데 초점을 두고 진행되었으므로 반응기 체적 및 슬러지 부피에 비해 사용된 면적이 작으며 이로 인해 전극으로의 물질전달이 상대적으로 중요한 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 공급되는 유기물의 농도가 높은 경우, 메탄수율이 감소되는 현상을 극복하기 위해서는 충분한 표면적을 갖는 산화전극을 활용하여 EAB이 성장하는데 적합한 조건을 만들어줄 필요가 있음을 알 수 있다.

MEC에서 제거된 COD를 기준으로 에너지 회수율(η_{E+S})을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 전극간 거리가 감소하면 메탄발생량이 증가하므로 에너지 회수율이 증가하는 것으로 나타났다. 에너지 회수율은 ED16이 29.4~34.9%, ED32이 28.4~31.2%의 값을 가져 Pt 전극을 사용한 MEC 연구에서 보고된 70~90%에 비해 낮은 것으로 나타났다. 본 실험에 사용된 MEC의 메탄수율의 경우, ED16은 143.2 L/kg·VSS (0.101 L·CH₄/kg·COD)로 0.6 V의 전압을 인가한 25 mL 용량의 일실형 MEC (0.050 L·CH₄/kg·COD)보다 높았지만 0.3 V의 전압을 인가한 2 L 용량의 일실형 MEC (170.2 L·CH₄/kg·VSS_{re})보다는 낮은 효율을 보였다.^{1,5)} 본 연구에서 얻어진 에너지 효율이 기존의 MEC 연구에서 얻어진 값들보다 낮은 이유는 반응기 체적 및 슬러지 부피에 비해 사용된 전극의 면적이 작기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로부터 MEC의 성능이 전극 재질을 포함한 다양한 운전조건의 영향을 받으며 이를 구명하기 위한 지속적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 하수슬러지를 처리하는 MEC의 성능에 미치는 전극간 거리의 영향에 관해 연구하였으며 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) MEC를 사용함으로써 pH, 알칼리도 등의 슬러지 성상이 혐기성 분해에 양호한 조건으로 만들어지므로 혐기성 분해기간을 기존의 혐기성 소화공정보다 크게 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다. MEC의 운전 사이클이 끝난 후의 pH

및 알칼리도는 7.29~7.48과의 범위를 가지며 2745.4 ± 31.9~2771 ± 27.8 mg CaCO₃/L의 값을 가져 혐기성 분해에 양호한 조건을 만드는 것을 확인할 수 있었다.

2) 전류밀도의 값과 메탄발생량은 전극간 거리가 가까울수록 내부저항의 감소로 증가하는 것으로 나타났다. 전극간 거리가 16 mm에서의 전류발생량과 메탄발생량은 3.04 ± 0.03~3.74 ± 0.05 A/m²과 0.616~0.804 Nm³/m³으로 전극간 거리가 32 mm인 조건보다 각각 103~105%, 16~21% 증가하였다. 이에 비해, 전극간 거리가 유기물 제거에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

3) MEC에 공급되는 유기물 농도가 17.3 ± 0.3 COD·g/L에서 23.3 ± 0.5 COD·g/L로 높아짐에 따라 전류발생량은 17~19%, 메탄수율은 1~11% 감소하였다. 이러한 결과는 제한된 전극면적으로 인해 유기물의 물질전달이 원활하게 이루어지지 못해 얻어진 결과로 판단된다.

4) 전극간 거리가 감소하면 내부저항의 감소에 의해 전류발생량과 메탄발생량이 증가하므로 높은 에너지 회수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 에너지 회수율은 전극간 거리가 16 mm일 때 29.4~34.9%의 값을 가져 전극간 거리가 32 mm일 때의 28.4~31.2%의 값보다 높았다.

Acknowledgement

본 연구는 경남과학기술대학교 대학회계의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Feng, Y., Zang, Y., Chen, S. and Quan, X., "Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combined of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron-graphite electrode," *Chem. Eng. J.*, **259**(1), 787~794(2015).
- Liu, W., Huang, S., Zhou, A., Zhou, G., Ren, N., Wang, A. and Zhuang, G., "Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(18), 13859~13864 (2012).
- 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. Hydrogen Energy*, **38**(3), 1342~1347(2013).
- Lise, A., Jan, B., Jan, D. and Raf, D., "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Prog. Energy Combust.*, **34**(6), 755~781(2008).
- Sun, R., Zhou, A., Jia, J., Liang, Q., Liu, Q., Xing, D. and Ren, Z., "Characterization of methane production and microbial community shifts during waste activated sludge degrada-

- tion in microbial electrolysis cells,” *Bioresour. Technol.*, **175**, 68~74(2015).
6. Braguglia, C. M., Gianico, A., Gallipoli, A. and Mininni, G., “The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: Role of the organic load,” *Chem. Eng. J.*, **270**, 362~371(2015).
 7. Ahring, B. K., Sandberg, M. and Angelidaki, I., “Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors,” *Appl. Microbiol. Biot.*, **43**(3), 559~565(1995).
 8. Li, H., Li, C., Liu, W. and Zou, S., “Optimized alkaline pre-treatment of sludge before anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, **123**, 189~194(2012).
 9. Villano, M., Aulenta, F., Ciucci, C., Ferri, T., Giuliano, A. and Majone, M., “Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture,” *Bioresour. Technol.*, **101**(9), 3085~3090(2010).
 10. Jansen, M. C. A. A., 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. Energy Res.*, **36**(6), 809~819(2012).
 11. Wang, A., Liu, W., Cheng, S., Xing, D., Zhou, J. and Logan, B. E., “Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(9), 3653~3658(2009).
 12. Siegert, M., Yates, M. D., Call, D. E., Zhu, X., Spormann, A. and Logan, B. E., “Comparison of nonprecious metal cathode materials for methane production by electromethanogenesis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**(4), 910~917(2014).
 13. Asztalos, J. R. and Kim, Y., “Enhanced digestion of waste activated sludge using microbial electrolysis cells at ambient temperature,” *Water Res.*, **87**, 503~512(2015).
 14. 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).
 15. Omid, H. and Sathasivan, A., “Optimal temperature for microbes in an acetate fed microbial electrolysis cell (MEC),” *Int. Biodeter. Biodeg.*, **85**, 688~692(2013).
 16. Kyazze, G., Popov, A., Dinsdale, R., Esteves, S., Hawkes, F., Premier, G. and Guwy, A., “Influence of catholyte pH and temperature on hydrogen production from acetate using a two chamber concentric tubular microbial electrolysis cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(15), 7716~7722(2010).
 17. Cheng, S., Liu, H. and Logan, B. E., “Increased power generation in a continuous flow MEC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing,” *Environ. Sci. Technol.*, **40**(7), 2426~2432(2006).
 18. Deng, H., Wu, Y.-C., Zhang, F., Huang, Z.-C., Zhen, Z., Xu, H.-J. and Zhao, F., “Factors affecting the performance of single-chamber soil microbial fuel cells for power generation,” *Pedosphere*, **24**(3), 330~338(2014).
 19. Ghangrekar, M. M. and Shinde, V. B., “Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode spacing and area on electricity production,” *Bioresour. Technol.*, **98**(15), 2879~2885(2007).
 20. Shizas, I., Bagley, D. M. and Asce, M., “Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams,” *J. Energy Eng.*, **130**(2), 45~53(2004).
 21. Li, L., Li, D., Sun, Y., Ma, L., Yuan, Z. and Kong, X., “Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(13), 7261~7266(2010).
 22. Bouallagui, H., Haouari, O., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Marouani, L. and Hamdi, M., “Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste,” *Process Biochem.*, **39**(12), 2143~2148(2004).
 23. Capri, M. G. and Marais, G. V. R., “pH adjustment in anaerobic digestion,” *Water Res.*, **9**(3), 307~313(1975).
 24. Rao, M. S. and Singh, S. P., “Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation,” *Bioresour. Technol.*, **95**(2), 173~185(2004).
 25. Li, L., Li, D., Sun, Y., Ma, L., Yuan, Z. and Kong, X., “Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(13), 7261~7266(2010).