J. Korean Soc. Environ. Eng., 39(2), 82~88, 2017
Original Paper
https://doi.org/10.4491/KSEE.2017.39.2.82
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

미생물 전기화학 기술이 적용된 단일 혐기성소화조에서 전극재질에 따른 바이오가스 생성 효율 평가

Evaluation of Biogas Production Rate by using Various Electrodes Materials in a Combined Anaerobic Digester and Microbial Electrochemical Technology (MET)

신원범 · 박준규 · 이 범 · 김용근 · 전항배†
Wonbeom Shin · Jungyu Park · Beom Lee · Yonggeun Kim · Hangbae Jun†

충북대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received January 4, 2017; Revised February 9, 2017; Accepted February 21, 2017)

Abstract : MET (Microbial Electrochemical Technology), such as MFC (Microbial Fuel Cell) and MEC (Microbial Electrolysis Cell), is a promising technology for producing sustainable biogas from an anaerobic digester (AD). At current stage, however, the most likely limiting factors, large internal resistances, should be overcome for successful scale up of this technology. Various researchers reported that application of electrode materials containing high current density, increase of ion strength and conductivity, configuration of electrode are good methods for minimizing internal resistances. Recently, stainless steel is receiving great attention because of not only high performance and durability but also low cost. Therefore, in this study, we evaluate electrochemical characteristics and biogas production rate using various electrode materials and configuration (graphite carbon coated with catalysts (GC-C_M) or not (GC), stainless steel mesh (SUS-M) and plate (SUS-P)). As the results, current densities of GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M were 2.03, 1.36, 1.04, 1.13 A/m^2, respectively. Methane yields of GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M were 0.27, 0.14, 0.19, 0.21 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$, respectively. Stainless steel shows high current density and methane yield, which are similar as graphite carbon coated with catalysts.
Key Words : *MET (Microbial Electrochemical Technology), Electrode Material, Stainless Steel, Graphite Carbon, Biogas Production*

요약 : 최근, 미생물전기화학기술(microbial electrochemical technology, MET)을 혐기성 소화에 적용하여 바이오가스 발생량을 증대시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 하지만, 내부저항에 따른 Scale-up 측면에서는 아직 활발한 연구가 필요하며, 내부저항을 최소화하기 위한 방안으로는 전류밀도가 높은 전극의 선정, 이온강도 및 전기전도도의 증가, 다양한 전극의 형태 및 재질 선정 등이 보고되고 있다. 최근 Stainless steel은 내구성이 강할 뿐만 아니라 비용 역시 저렴하고, 특히 음극으로 사용되는 경우 백금 금속이나 탄소기반의 섬유재질의 전극과 유사한 효율이 나타남에 따라 그 관심이 높아지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 Graphite carbon에 전기전도도 및 전류밀도, 내구성을 향상시킬 수 있는 Ni, Cu, Fe의 코팅 여부와 최근 주목받고 있는 Stainless steel 재질의 판형과 그물망 형태의 전극을 사용하여 전기화학적 특성과 바이오가스 발생량을 비교함으로서 그 효율을 평가하였다. 그 결과, 각 전극 재질에 따른 전류밀도는 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M이 각각 2.03, 1.36, 1.04, 1.13 A/m^2으로 나타났으며, 메탄수율은 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M이 각각 0.27, 0.14, 0.19, 0.21 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$로 나타났다. 즉, Stainless 재질의 금속이 코팅된 Graphite carbon과 유사한 전류밀도와 메탄수율을 나타냄을 확인할 수 있었다.
주제어 : 미생물전기화학기술, 전극재질, 스테인레스 강, 탄소섬유, 바이오가스 생산

1. 서 론

런던협약 및 「해양환경관리법」에 따라 하수슬러지와 음폐수 및 가축분뇨 등의 해양배출이 금지되어 유기성폐기물의 육상처리량이 급증하고 있다. 이러한 이유로 정부는 2013년부터 '폐자원에너지화 기술개발사업'을 추진하고 있으며, 혐기성소화조를 이용한 바이오가스회수 시설이 증설되고 있는 추세이다.[1] 혐기성소화는 유기성폐기물의 감량화와 안정화가 가능하고, 유해균을 없앨 수 있을 뿐만 아니라 유용한 바이오가스를 생산할 수 있는 장점이 있어 많이 이용되고 있다.[2] 하지만 다양한 미생물의 복합작용을 통한 혐기성소화는 낮은 소화효율과 긴 수리학적 체류시간 그리고 메탄생성균의 느린 성장속도 등으로 인해 안정적인 운전이 쉽지 않다.[3]

최근, 미생물전기화학기술(microbial electrochemical technology, MET)을 이용한 혐기성 소화에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 미생물전기화학기술은 초기 미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)에서 시작된 기술로서 최근에는 혐기성소화조에 적용하여 음식물쓰레기와 같은 고농도 유기성폐기물의 처리와 바이오가스 발생을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[4,5] MET가 적용된 혐기성소화조 내에 미량의 전기를 공급하면, 산화전극에서의 유기물 분해와 환원전극에서 메탄생성이 촉진된다. pH 7.0에서 아세트산을 기질로 하는 메탄생성 메카니즘은

† Corresponding author E-mail: jhbcbe@cbnu.ac.kr Tel: 043-261-2470 Fax: 043-264-2465

식 (1)-(2)과 같다.

[Anodic reaction]

$$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$$
$$E0\ (vs.\ SHE) = -0.28\ V \quad (1)$$

[Cathodic reaction]

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$E_0\ (vs.\ SHE) = -0.42\ V \quad (2)$$

메탄생성을 위한 산화전극과 환원전극에서의 이론적인 전위는 각각 -0.28 V, -0.42 V이다.[9] 전체 반응의 전위차는 -0.14 V로 비자발적인 반응이고, 이론적으로 0.14 V의 전압 공급이 필요하다는 것을 알 수 있다.[9] 하지만, 내부저항이나 과전위 등으로 인하여 많은 연구결과에서는 메탄생성에 적합한 전압이 0.2 - 0.6 V로 보고하고 있다.[7~9] MET는 지속적으로 발전되어 왔지만, 내부저항에 따른 Scale-up 측면에서는 아직 활발한 연구가 필요하다. 내부저항을 최소화하기 위한 방안으로는 전류밀도가 높은 전극의 선정, 이온강도 및 전기전도도의 증가, 다양한 전극의 형태 및 재질 선정 등이 보고되고 있다.[10~12] Logan[9]은 촉매를 포함한 전극의 재질이 경제성을 고려한 실용화에 있어서 가장 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 전극의 재질은 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔으며, 환원전극으로서의 백금이 가장 높은 효율을 나타내는 것으로 알려졌다. 하지만 백금은 높은 비용과 반응시 황화물이 발생하는 단점을 가지고 있다.[14~17] 이와 같은 이유로 낮은 비용과 높은 효율을 나타내는 탄소 기반의 섬유재질을 많이 이용하고 있지만, 낮은 내구성과 전도성으로 인한 유지관리 비용이 크게 증가된다는 단점이 있다. 그에 따라, 탄소기반 섬유재질 전극 표면에 전기전도도 및 전류밀도를 향상시킬 수 있는 Ni, Cu 등과 같은 촉매물질을 코팅하여 사용하거나, 내구성을 높이기 위해 Fe 등의 물질을 코팅하여 사용하기도 한다. 최근, Stainless steel은 내구성이 강할 뿐만 아니라 비용 역시 저렴하고, 특히 음극으로 사용되는 경우 백금 금속이나 탄소기반의 섬유재질의 전극과 유사한 효율이 나타남에 따라 그 관심이 높아지고 있다.[6,18] 따라서, 본 연구에서는 Graphite carbon에 전기전도도 및 전류밀도, 내구성을 향상시킬 수 있는 Ni, Cu, Fe의 코팅 여부와 최근 주목받고 있는 Stainless steel 재질의 판형과 그물망 형태의 전극을 사용하여 전기화학적 특성과 바이오가스 발생량을 비교함으로서 그 효율을 평가하였다.

2. 실험 방법 및 재료

2.1. 연속식 Fed-batch 반응조 구성

Fig. 1과 같이 연속식 Fed-batch tests를 위한 반응조의 직

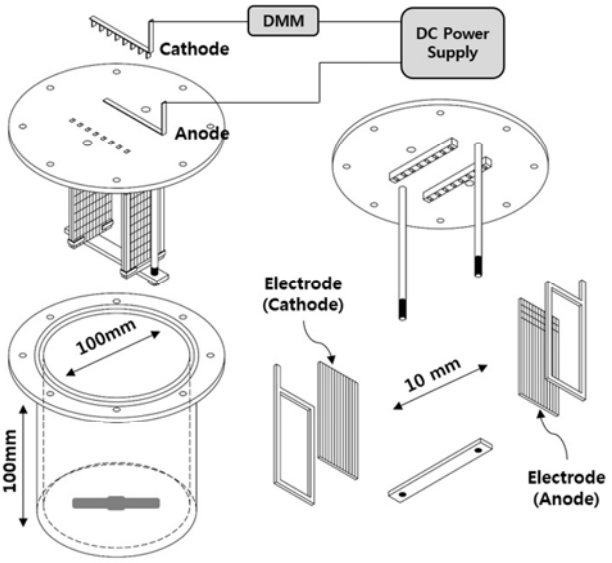

Fig. 1. Continuous fed-batch reactors and electrodes configuration.

경과 높이는 각각 100 mm이고, 총 용량은 785 mL, 유효용량은 625 mL이다. 각 반응조에 Graphite Carbon (GC)과 금속 촉매(Cu, Ni, Fe)가 코팅된 Graphite Carbon (GC-C_M), 그리고 판형(Plate)과 그물망(Mesh) 형태의 Stainless steel (SUS-P, SUS-M)로 구분하여 전극 고정 틀(80 mm × 40 mm)에 고정시켜 실험을 진행하였으며, 전극의 간격은 10 mm, 반응조의 교반은 마그네틱바를 이용하였다. 또한, 가스포집과 기질의 주입, 시료채취를 위한 탭을 설치하였다.

2.2. 전기화학적 계산

MET의 성능은 전류밀도(current density, I_v)와 쿨롱효율(Coulombic efficiency, C_E)을 이용하여 평가할 수 있다. 먼저, 전류밀도는 환원전극에 설치된 외부저항(10 Ω)에서 20분 단위로 측정된 전압(V)을 옴의 법칙을 적용하여 전류로 계산한 후, 전극의 면적으로 나눔으로서 계산하였다. 여기서, $R_{external}$은 도선에 연결된 외부저항(10 Ω) 값이고, E는 외부저항에서 측정된 전압이며, $A_{electrodes}$는 산화전극과 환원전극의 유효면적이다. 다음으로 쿨롱효율은 식 (4)를 통하여 계산하였다. I는 측정 전압에 의해서 환산된 총 전류이고, t는 전체 실험기간이다. △S는 제거된 기질의 SCOD 농도이며, b는 기질로 주입한 아세테이트의 분해 시 생성되는 화학 양론적 전자의 몰수(8 mole)이다. F는 패러데이상수(96,485 C/mol)이며, V_R은 반응조의 유효용량이다.

$$I_v(A/m^2) = \frac{E}{R_{external} \times A_{electrodes}} \quad (3)$$

$$CE(\%) = \frac{\int_{t_0}^{t} I(t)dt}{\triangle S \times b \times F \times V_R} \times 100\% \quad (4)$$

2.3. 반응조 운전조건 및 분석방법

본 실험은 아세트산을 부하량 2.0 kg COD/m^3 기준으로 주입하였으며, 식종슬러지는 C시의 유기성폐기물 에너지화시설 혐기성소화조에서 채취하여 각 반응조에 475 mL씩 주입하였다. 운전초기 모든 반응조의 수소이온 농도는 $NaHCO_3$용액을 이용하여 메탄생성반응이 가장 높은 활성을 보여주는 pH 8.0으로 조절하였다. 가스 발생량은 24시간을 기준으로 완전 밀폐형 가스포집백(Tedlar Bag, 1 L)을 연결한 후 채취하여 GC (GOW-MAC, series 580)를 활용해 정성 및 정량 분석하였다. Feng 등[4]과 Wang[15] 등은 MET반응조에서 메탄생성 반응 활성이 가장 높은 전압이 약 0.3 V라고 보고하고 있으며, 이를 바탕으로 AD + MET 반응조에는 DC power supply (TOYOTECH, DP30-05TP)를 이용하여 0.3 V의 전압을 공급해주었다.[4,8] AD + MET 반응조의 각 환원전극에는 DMM (2701 Digital Multimeter, KEITHLEY)를 연결하여 실제 전압을 측정하고, 옴의 법칙을 통하여 전류를 계산하였다. HRT는 20일로 하였으며, 1회/일 배출 및 1회/일 주입하는 연속식 Fed-batch 형식으로 35℃의 중온 조건에서 운전하였다. pH는 pH meter (Orion 420A+)로 측정하였고, CODcr는 closed reflux 및 colorimetric method 이용하여 측정하였으며, SCODcr와 기타 용존성 수질항목에 대해서는 1.2 μm GF/C (Whatman, GF/CTM)를 이용하여 여과 후 공정시험법으로 분석하였다.

Table 1. Operation conditions of AD and AD+MET fed-batch reactors

Parameters		Reactors				
		Blank	GC-CM[1]	GC[2]	SUS-M[3]	SUS-P[4]
Inoculated sludge		Anaerobic sludge from food waste treatment plant				
Voltage, V		-	0.3			
Electrode materials	Anode	-	Graphite carbon (Ni coated)	Graphite carbon	SUS 304	
	Cathode		Graphite carbon (Cu, Fe, Ni coated)			
OLR, kg-COD/m^3·d		2.0				
Hydraulic retention time, day		20				
Electrodes distances, cm		-	1			
Operation type		Sequencing fed-batch				
Temperature, ℃		35				

[1] Graphite carbon, [2] Graphite carbon coated with metal, [3] Stainless steel mesh, [4] Stainless steel plate

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거 및 pH 변화

약 15일간의 운전기간 동안 각 반응조의 평균 유기물 ($SCOD_{cr}$) 제거효율을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 Blank, GC-C_M, GC, SUS-M, SUS-P의 평균 제거효율은 각각 55.9, 72.8, 65.5, 62.8, 64.5 %로 나타났다. 각기 다른 재질의 전극이 설치된 반응조에서의 유기물 제거효율은 Blank에 비하여 약 12~30% 정도 높은 것을 알 수 있다. Zhang 등[10]의 연구에서 MET 반응이 유기물의 산화에 유리하며 메탄생성의 전환율을 높일 수 있다고 보고하였으며, Zhang 등[12]도 산화전극에서의 전기화학적인 반응에 의해 유기물의 제거효율이 높아진다고 보고하였다. 즉, 생물전기화학시스템이 일반적인 혐기성소화조에 비하여 높은 유기물 제거효율을 나타낸다는 선행연구결과와 동일한 해석이 가능하다.

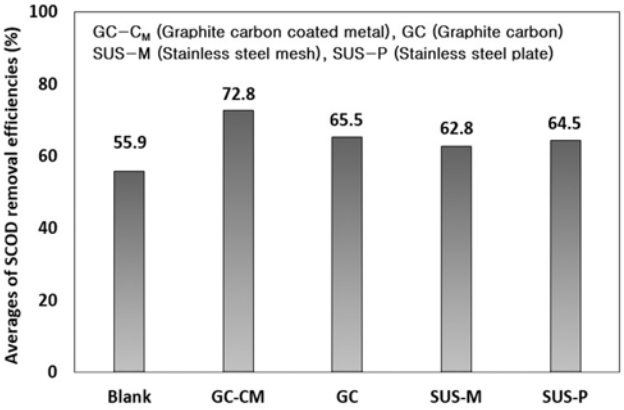

Fig. 2. Averages of SCOD removal efficiencies according to electrodes materials.

재질에 따른 유기물 제거효율을 살펴보면, GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M의 순으로 높은 유기물 제거효율을 나타냈으며, Graphite carbon의 경우 Cu, Ni, Fe을 코팅함으로서 약 30%의 유기물 제거효율을 높일 수 있었다. 이는 코팅된 금속재료에 의해서 전기전도도가 증가되었고 전기화학적 촉매작용으로 인해 유기물 제거효율이 높게 나타났다고 판단된다. Yoon 등[19]은 Ni은 높은 전기전도도를 갖는 특성이 있어 산화전극에 코팅할 경우 전자전달의 촉매제로 작용하여 전류밀도가 향상된다고 보고하고 있다. Cu는 환원전극의 과전위를 최소화 할 수 있는 재질로 전류밀도 향상에 도움이 되어 MFC를 포함한 MET에서 환원전극으로 사용되고 있다.[20] Feng 등[4]은 Fe 재질의 전극은 낮은 산환-환원전위를 제공함으로서 MET에서의 유기물 제거효율과 전류밀도 향상에 도움이 된다고 보고하였으며, Meng 등[21]은 Fe^{2+}를 혐기성소화조에 주입할 경우 H_2-utilizing methanogenesis의 활성을 높여 메탄생성에 보다 효과적이라는 결과를 발표하였다. 또한, Stainless steel은 가격 경쟁력이 높고 강도가 높아 유지관리가 쉬우며, MET에서 전류밀도와 수소생산 효율이 기타 다른 전극 재질과 유사하게 나타남으로서 적정 전극 재질로 평가받고 있다.[22] 본 연구에서도 금속이 코팅된 Graphite carbon보다는 낮지만, 일반 Graphite carbon과 유사한 유기물 제거효율을 나타냄으로서 메탄생성을 위한 전극 재질로 적합하다고 판단된다.

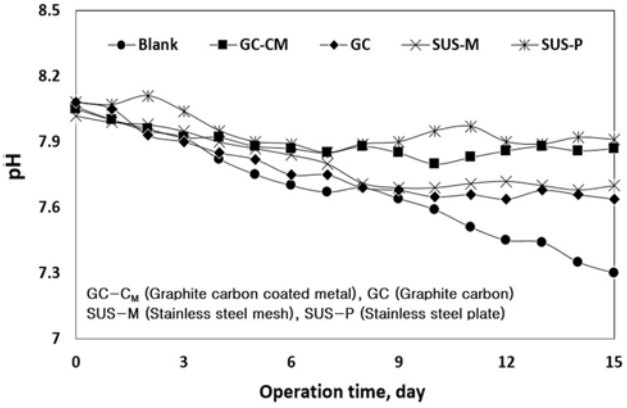

Fig. 3. pH changes in each reactors during operation time.

pH의 변화를 보면(Fig. 3), Blank의 경우 운전초기 pH 8.06에서 15일 운전 후 7.3까지 저하되었지만, 전극이 설치된 반응조의 경우 초기 pH는 8.02-8.08에서 15일 운전 후 약 7.64-7.91로 Blank에 비하여 그 저감 폭이 작은 것을 알 수 있다. 이는 Blank의 운전 초기 산생성에 의해 발생된 수소이온이 메탄으로 환원되지 못하고 반응조 내에 축적됨을 의미하고, 반면 전극이 설치된 반응조에서는 수소이온이 메탄으로 빠르게 환원됨을 의미한다. Tian 등[23]은 혐기성소화조의 전극 설치 유무에 따라서 일반 혐기성소화조의 운전초기에는 pH 및 알칼리도의 저하가 나타났지만, 전기화학적 셀이 적용된 혐기성 소화조에서는 pH 및 알칼리도가 적정 범위에서 유지되었다고 보고하고 있다. 따라서, 전극이 설치된 반응조에서는 전기화학적 메탄환원 반응을 통하여 운전초기 pH의 저해를 방지함으로서 보다 높은 혐기성소화 효율을 나타낼 것으로 기대된다.

3.2. 전류밀도와 쿨롱효율

총 운전기간(15일) 동안 DMM을 이용한 반응조 내 전류의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 연속식 Fed-batch로 운전된 각 반응조에서 기질 주입 후 순간적으로 전류밀도가 높아짐을 알 수 있는데, 이는 합성폐수 내 전해질에 의해서 주입 후 전류가 순간적으로 향상되었다가 복구된 것으로 사료된다. 총 전류는 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M의 순으로 나타났으며, SUS-P의 경우 GC와 유사한 전류를 나타냈다. 또한, 금속이 코팅된 GC-C_M이 가장 높은 전류를 나타냄으로서 코팅된 금속이 촉매로 작용하여 전기화학적 반응의 활성을 유도하였다고 판단된다.

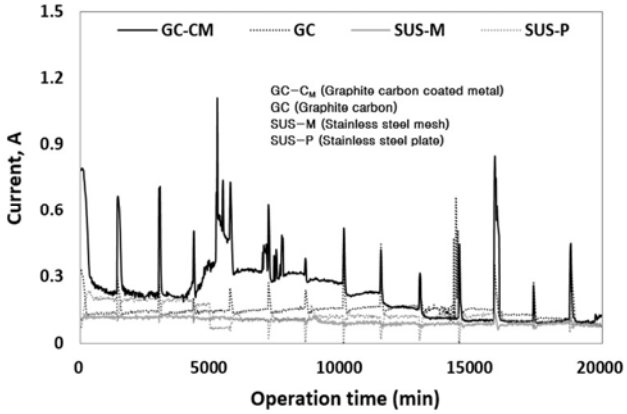

Fig. 4. Changes of current according to electrodes materials during the operation time.

Table 2. Total currents, electrodes surface areas and current densities of various electrodes

Parameters	GC-CM[1]	GC[2]	SUS-M[3]	SUS-P[4]
Average currents, A/min	0.012	0.008	0.005	0.007
Total current, A/15day	281,241	179,845	120,379	156,261
Electrodes surface areas, m^2	0.0059	0.0059	0.0053	0.0062
Current densities, A/m^2	2.03	1.36	1.04	1.13
Coulombic efficiencies, %	36.5	25.9	18.1	22.8

[1] Graphite carbon, [2] Graphite carbon coated with metal, [3] Stainless steel mesh, [4] Stainless steel plate

MET에서 효율을 평가하기 위한 주요인자는 전류밀도와 쿨롱효율을 들 수 있다. Table 2에 각 전극의 비표면적과 전류밀도 및 쿨롱효율을 나타내었다. 각 전극 재질에 따른 전류밀도는 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M에서 각각 2.03, 1.36, 1.04, 1.13 A/m^2으로 나타났으며, 쿨롱효율은 각각 36.5, 25.9, 18.1, 22.8 %로 나타났다. 금속의 코팅을 통하여 동일한 전극 면적에서 전류밀도가 약 50% 정도 증가하였으며, 쿨롱 효율 역시 41% 정도 증가하였다. SUS Mesh와 Plate의 경우 전류밀도는 유사한 결과를 나타내었는데, 이는 Mesh가 Plate에 비하여 전극의 표면적이 작았고, 그에 따른 전류 역시 낮게 측정되었기 때문으로 사료된다. 하지만, Plate가 Mesh에 비하여 쿨롱효율이 26% 정도 높은 결과를 나타내었는데, 이는 작은 전극 비표면적에서 유사한 유기물 분해효율이 나타났지만, 전자전달이 효율적이지 못하다는 것을 의미한다. 즉, 산화전극에서 유기물이 분해될 때 전극 표면에서의 전기화학적인 작용뿐만 아니라 Bulk에서의 혐기성 미생물들의 영향이 존재함을 의미한다. Zhang 등[24]은 비교적 저렴한 Stainless steel을 환원전극으로 사용한 MET 반응조에서 전기화학적 효율과 수소생산 효율이 백금(Pt)을 코팅한 Graphite carbon과 유사하게 나타났다고 보고하였으며, Kundu 등[25]은 환원전극으로서의 Carbon은 높은 과전위로 인하여 수소생성 반응이 매우 느리다고 보고하고 있다. 또한, Priscilla 등[6]은 동일한 비표면적에서 Graphite와 Stainless steel의 쿨롱효율을 비교한 연구를 통하여 이 두 재질의 전극은 거의 유사한 쿨롱효율을 나타낸다고 보고하고 있으며, 0.6 V의 전압에서 SUS가 Pt에 비하여 높은 전류밀도를 나타내고, 0.9 V의 전압에서는 Pt와 Ni에 비하여 높은 전류밀도를 나타낸다고 보고하였다. 즉, 유사문헌과 본 연구결과를 바탕으로 Stainless steel의 전극이 Graphite에 비하여 경제성과 견고성이 우수하기 때문에 향후 보다 넓은 활용성이 기대된다.

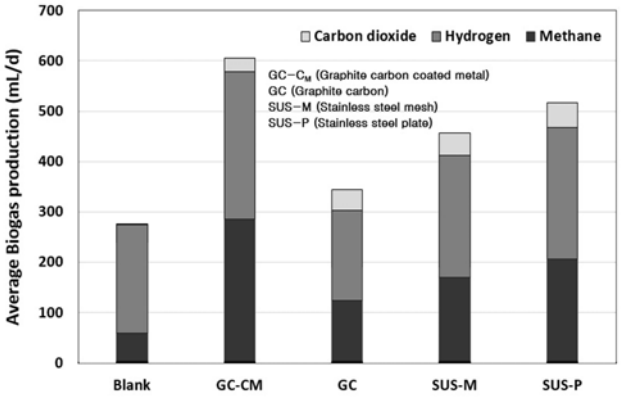

Fig. 5. Averages of biogas productions in each reactors during operation time.

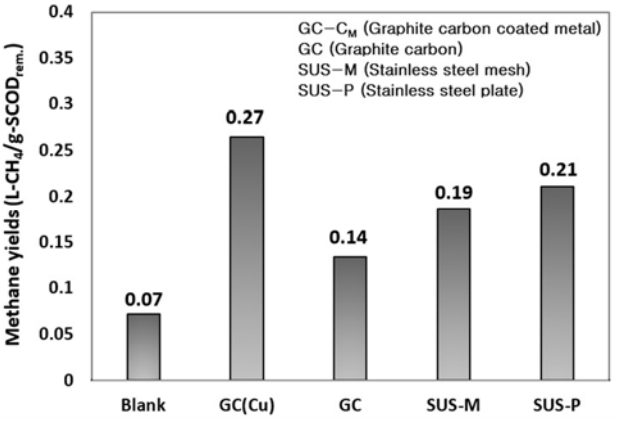

Fig. 6. Methane yields based on removed SCOD of each reactors.

3.3. 바이오가스 함량 및 발생량

운전기간 동안 Blank에서는 일 평균 약 276 mL/d의 바이오가스가 발생되었으며, 이 중 수소가스가 78%, 메탄가스가 22%로 나타났다(Fig. 5). 전극이 설치된 반응조의 경우 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M에서 바이오가스 발생량이 각각 605, 344, 457, 517 mL/d이었고, 그 함량은 수소가스가 48-53%, 메탄가스가 36-47%, 이산화탄소가 5-12%의 범위로 나타났다. 전극이 설치된 반응조가 바이오가스의 발생량과 메탄의 함량이 Blank에 비하여 약 2배 가량 높은 것을 알 수 있는데, 이는 Tian 등[23]의 연구결과와 동일하게 운전초기 산생성 과정에서 생성된 수소이온이 전기화학적 메탄환원 반응에 의하여 메탄으로 빠르게 전환됨을 의미한다. 바이오가스의 발생량 측면에서는 GC-C_M이 가장 높았으며, SUS-P, SUS-M, GC 순으로 나타났는데, 이는 GC-C_M 전극 표면에 코팅된 금속 촉매에 의해서 향상된 전류밀도와 쿨롱효율이 바이오가스의 발생량을 향상시켰다고 판단된다. 또한, SUS 재질의 전극이 일반 GC에 비하여 높은 바이오가스 발생량을 나타냄으로서 바이오가스 발생에 있어 매우 효율적임을 알 수 있지만, 전극 표면에 금속재질의 코팅이 바이오가스 발생량 향상에 있어서 큰 역할을 한다는 것은 간과할 수 없다.

3.4. 메탄수율

제거된 SCOD 기준 35℃에서 각 반응조의 메탄수율을 Fig. 6에 나타내었다. Blank의 경우 약 0.07 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$로 나타났으며, 이는 pH의 저감과 높은 수소분압에 의해서 제거된 유기물이 메탄으로 전환되지 못하였다는 것을 의미한다. 반면, GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M의 경우 각각 0.27, 0.14, 0.19, 0.21 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$의 메탄수율을 나타내었고, 금속촉매가 코팅된 GC-C_M의 메탄수율이 가장 높았으며, SUS-P, SUS-M, GC 순으로 그 값이 높게 나타났다.

이를 통하여 전기화학적 반응이 제거된 유기물로부터 생성된 수소이온을 메탄으로 환원시키는데 효율적이며, 금속촉매가 메탄수율의 향상에 상당부분 기여한다는 것을 알 수 있다. 또한, SUS는 Mesh와 Plate 형식의 전극이 모두 일반적인 GC에 비하여 메탄수율이 높게 나타남으로서 메탄발생을 위한 전극으로 매우 효율적임을 의미하고, 이는 비교적 저렴한 SUS 재질의 전극을 통하여 Energy efficiency의 향상이 가능하다는 것을 암시한다. 제거된 COD 기준의 이론적인 메탄수율은 0℃ 1기압에서 0.35 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$와 35℃에서 0.42 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$로 알려져 있으며, 약 15일 운전기간 동안 모든 반응조의 메탄수율이 이론적 값에 도달하지 못하였지만, Blank에 비하여 보다 빠르게 메탄수율이 증가함을 확인함으로서 전기화학적 반응이 운전초기 메탄수율 향상에 기여한다는 것을 알 수 있다. 또한, 메탄생성에 있어서 촉매를 통한 전류밀도 및 쿨롱효율의 증가가 중요하고, SUS는 비교적 경제적인 전극 재질로 그 효율 역시 우수함을 확인하였다.

4. 결 론

전극재질에 따른 혐기성소화조에서의 전기화학적 특성과 바이오가스 발생량 및 함량, 메탄수율을 분석한 본 연구에서의 결론은 다음과 같다.

1) 전극이 설치된 반응조의 유기물제거효율은 Blank에 비하여 약 12-30% 가량 높았으며, 촉매가 코팅된 GC이 가장 우수한 유기물 제거효율을 나타내었다.

2) Blank의 운전초기 pH는 8.06에서 15일 운전 후 7.3까지 저하되었지만, 전극이 설치된 반응조의 경우 초기 pH는 8.02-8.08에서 15일 운전 후 약 7.64-7.91로 Blank에 비하여 그 저감 폭이 작았다.

3) 각 전극 재질에 따른 전류밀도는 GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M가 각각 2.03, 1.36, 1.04, 1.13 A/m^2으로 나타났으며, 쿨롱효율은 각각 36.5, 25.9, 18.1, 22.8 %로 나타났다. Stainless steel의 전극이 Graphite에 비하여 경제성이 뒷받침된 효율성에서 우수하기 때문에 향후 보다 넓은 활용성을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4) 전극이 설치된 반응조의 경우 Blank에 비하여 높은 메탄 함량과 바이오가스가 발생하였고, GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M에서 각각 605, 344, 457, 517 mL/d 발생하였으며, 수소가스가 48-53%, 메탄가스가 36-47%, 이산화탄소가 5-12%의 범위로 나타났다.

5) Blank의 경우 약 0.07L-CH_4/g-$COD_{rem.}$로 나타난 반면, GC-C_M, GC, SUS-P, SUS-M의 경우 각각 0.27, 0.14, 0.19, 0.21 L-CH_4/g-$COD_{rem.}$의 메탄수율을 나타내었고, 금속촉매가 코팅된 GC의 메탄수율이 가장 높았으며, SUS-P, SUS-M, GC 순으로 그 값이 높게 나타났다.

6) 메탄생성에 있어서 촉매를 통한 전류밀도 및 쿨롱효율의 증가가 중요하고, SUS Mesh와 Plate 형식의 전극이 모두 일반적인 GC에 비하여 메탄수율이 높게 나타남으로서 비교적 경제적인 전극 재질로 그 효율 역시 우수함을 확인하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2015H1C1-A1035673).

KSEE

References

1. Korea Ministry of Environment Home Page, http://eng.me.go.kr/eng/web/main.do, February(2016).
2. 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).
3. Ahring, B., K., Sandberg, M. and Angelidaki, I., "Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **43**, 559~565(1995).
4. 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).
5. 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 degradation in microbial electrolysis cells," *Bioresour. Technol.*, **175** (2009), 68~74(2015).
6. Priscilla, A. S., Mathew, D. M. and Bruce, E. L., "The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells," *J. Power Sources*, **190**, 271~278 (2009).
7. Aijie, W., Wenzong, L., Shaoan, C., Defeng, X., Jizhong, Z. and Bruce, E. L., "Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells," *Int. J. Hydrogen Energy.*, **34**, 3653~2658(2009).
8. 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).
9. Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V. M., Sleutels, T. H. J. A., Jeremiasse, A. W. and Rozendal, R. A., "Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(23), 8630~8640(2008).
10. Zhang, J., Zhang, Y., Quan, X., Chen, S. and Afzal, S., "Enhanced anaerobic digestion of organic contaminants containing diverse microbial population by combined microbial electrolysis cell (MEC) and anaerobic reactor under Fe(III) reducing conditions," *Bioresour. Technol.*, **136**, 273~280(2013).
11. Douglas, F. C. and Bruce, E. L., "A method for high throughput bioelectrochemical research based on small scale microbial electrolysis cells," *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 4526~4531(2011).
12. Zhang, J., Zhang, Y., Liu, B., Dai, Y., Quan, X. and Chen, S., "A direct approach enhancing the performance of a microbial electrolysis cell(MEC) combined anaerobic reactor by dosing ferric iron: Enrichment and isolation of Fe(III) reducing bacteria," *Chem. Eng. J.*, **448**, 223~229(2014).
13. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Rabaey, K., Keller, J. and Buisman, C. J. N., "Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment," *Trends Biotechnol.*, **26**, 450~459(2008).
14. Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V. M., Sleutels, T. H. J. A. and Jeremiasse, A. W., et al., "Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8630~8640(2008).
15. Liu, H., Grot, S. and Logan, B. E., "Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4317~4320(2005).
16. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J. and Buisman, C. J. N., Process for producing hydrogen, WO2005005981; 2005.
17. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J. and Buisman, C. J. N., "Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1632~1640(2006).
18. Call, D. F., Merrill, M. D. and Logan, B. E., "High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2179~2183(2009).
19. Yoon, H. S., Song, Y. C. and Choi, T. S., "Improvement of Anodic Performance by Using CTP Binder Containg Nickel," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(9), 499~504(2015).
20. Motos, P. R., Heijne, A. T., van der Weijden, R., Saakes, M., Buisman, C. J. N. and Sleutels, T. H. J. A. "High rate copper and energy recovery in microbial fuel cells," *Front Microbiol.*, **6**, 527(2015). doi:10.3389/fmicb.2015.00527
21. Meng, X., Zhang, Y., Li, Q. and Quan, X., "Adding Fe powder to enhance the anaerobic conversion of propionate

to acetate," *Biochem. Eng. J.*, **73**, 80~85(2013).
22. Rader, G. K. and Logan, B. E., "Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 8848~8854(2010).
23. Tian, D., Lee, B., Park, J. G. and Jun, H. B., "Function of Microbial Electrochemical Technology in Anaerobic Digestion using Sewage Sludge," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **32**(3), 297~302(2015).
24. Zhang, Y. M., Merrill, M. D. and Logan, B. E., "The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12020~12028 (2010).
25. 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 Energy*, **38**, 1745~1757(2013).