

기질 농도에 따른 미생물전기분해전지의 운전 특성

서휘진^a, 김재일^{a,b}, 기서진^{c,d}, 안용태^{d,et}

Effect of substrate concentration on the operating characteristics of microbial electrolysis cells

Hwijin Seo^a, Jaeil Kim^{a,b}, Seo Jin Ki^{c,d}, Yongtae Ahn^{d,et}

(Received: Nov. 23, 2023 / Revised: Dec. 15, 2023 / Accepted: Dec. 15, 2023)

ABSTRACT: This study examined the effect of input substrate concentration on hydrogen production of microbial electrolysis cells. To compare the performance of MEC according to the input substrate concentration, six laboratory-scale MEC reactors were operated by sequentially increasing the input substrate concentration from 2 g/L of sodium acetate, to 4 g/L, and 6 g/L. The current density, hydrogen production, and SCOD removal rate were analyzed, and energy efficiency and cathodic hydrogen recovery were calculated to compare the performance of MEC. The maximum volumetric current density was obtained at 4 g/L condition (76.3 A/m^3) and it decreased to 19.0 A/m^3 , when the input concentration was increased to 6 g/L, which was a 75% decrease compared to the 4 g/L input condition. Maximum hydrogen production was obtained also at 4 g/L condition ($47.3 \pm 16.8 \text{ mL}$), but maximum hydrogen yield was obtained at 2 g/L input condition ($1.1 \text{ L H}_2/\text{g COD}_m$). Energy efficiencies were also highest in 2 g/L condition; the lowest result was observed at 6 g/L condition. Maximum electrical energy efficiency was 76.4%, and the maximum overall energy efficiency was 39.7% at 2 g/L condition. However, when the substrate concentration increased to 6 g/L, the performance was drastically decreased. Cathodic hydrogen recovery also showed a similar tendency with energy efficiency, with the lowest concentration condition showing the best performance. It can be concluded that operating at low input substrate concentration might be better when considering not only hydrogen yield but also energy efficiency.

Keywords: Microbial electrolysis cell, Substrate concentration, Hydrogen, Energy efficiency

초 록: 본 연구는 주입 기질 농도에 따른 미생물전기분해전지 (Microbial electrolysis cell, MEC)의 운전성능을 조사하였다. 주입 기질 농도에 따른 MEC의 운전 성능을 비교하기 위해 6 개의 실험실 규모 MEC를 2, 4, 6 g/L Sodium acetate 조건으로 순서대로 주입 농도를 증가시켜 운전하였다. 전류밀도, 수소 생산량, SCOD 제거율을 분석하였고, 에너지 효율, cathodic hydrogen recovery를 계산하여 주입 기질 농도 별 MEC의 운전성능을 비교하였다. 체적 전류밀도는

^a 경상국립대학교 에너지공학과 박사과정(Doctor's Course, Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University)

^b 환경시설관리주식회사 소장(Director, Environmental Management Corporation)

^c 경상국립대학교 환경공학과 부교수(Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Gyeongsang National University)

^d 경상국립대학교 미래융복합기술연구소 책임연구원(Principal Researcher, Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongsang National University)

^e 경상국립대학교 에너지공학과 부교수(Associate Professor, Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University)

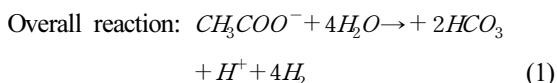
† Corresponding author(e-mail: ytahn@gnu.ac.kr)

4 g/L 조건에서 76.3 A/m³였고, 6 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때 19.0 A/m³로 4 g/L 주입 조건에 비해 75% 감소하였다. 수소 생산량은 4 g/L 주입 조건이 47.3 ± 16.8 mL로 가장 높았으나 수소 수율은 2 g/L 주입 조건이 1.1 L H₂/g COD_m로 가장 높았다. 에너지 효율 역시 2 g/L 조건에서 가장 높았고, 6 g/L 조건에서 가장 낮은 결과를 보여주었다. 최대 전기에너지 효율은 76.4%였으며, 2 g/L 조건에서 최대 전체에너지 효율은 39.7%였다. 그러나 기질 농도가 6 g/L로 증가하였을 때, 성능이 급격히 감소하였다. Cathodic hydrogen recovery 역시 에너지 효율과 유사한 경향을 보였으며, 가장 낮은 농도 조건에서 가장 높은 성능을 보여주었다. 따라서 MEC 운전에 있어서 SCOD 제거율뿐만 아니라 에너지 효율 등을 고려한 최적 운전을 위해서는 낮은 주입 농도 조건에서 운전하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

주제어: 미생물전기분해전지, 기질 농도, 수소, 에너지 효율

1. 서 론

온실가스 (greenhouse gas, GHG) 배출을 줄이고 기후위기를 완화하기 위해 화석연료에서 재생에너지로의 대체가 이뤄지고 있다. 탄소 중립 캐리어 중 하나인 수소는 높은 에너지밀도를 가지고 있고, 다양한 경로를 통한 생산이 가능하여 주요한 재생에너지원으로 각광받고 있다¹⁾. 그러나 현재 대부분의 수소 생산은 화석연료를 이용한 가스 개질을 통해 생산되고 있어 이산화탄소가 발생되므로 온실가스 감축 측면에서 바람직하지 않은 것으로 판단된다^{2,3)}. 그러나 생물학적 방식은 폐기물 속 유기물을 이용하므로 친환경적 처리와 함께 탄소 중립적 생산이 가능하며 현재 광발효, 암발효, 미생물전기분해전지 등 다양한 방법들이 연구 개발되고 있다. 이 중 미생물전기분해전지 (Microbial electrolysis cell, MEC)는 생물전기화학기술 (Bioelectrochemical technology, BET) 과 혐기성 소화 (Anaerobic digestion)가 결합된 형태로 electro-hydrogenesis를 통해 유기물과 바이오매스로부터 수소를 생산한다⁴⁾. MEC는 일정량의 전압 공급 시 산화전극에서 체외전자방출균 (Exoelectrogen)에 의해 유기물이 분해되며 양성자, 전자, 이산화탄소가 발생되며 양성자와 전자는 환원전극부에서 다시 결합하여 수소를 생성할 수 있다⁵⁾. 아세테이트를 기준으로 했을 때 MEC에서 수소가 생성되는 총 반응은 다음과 같다 (식 (1))⁶⁾.



이론적으로 아세테이트 1 몰로부터 4 몰의 수소를 생산할 수 있다. MEC에서 0.114 V 이상 전압을 공급하였을 때 열역학적 장벽을 넘으며 바이오가스를 생산할 수 있다⁷⁾. 그러나 내부저항과 ohmic loss 등에 의해 실제로는 0.2 V 이상의 외부 전압을 인가해야 생물전기화학적 반응을 통한 바이오가스 생산이 가능하다. 선행 연구에서 수소 생산에 있어서는 전압이 높을수록 수소 생산율이 증가하나 일반적으로 이론적 물 전기분해 전압인 1.23 V 미만으로 인가하여 운전한다^{8,9)}.

바이오 수소 및 메탄 생성에 있어서 높은 기질 농도는 유기산 축적, 미생물 군집 변동 등으로 인해 운전 성능이 저해되는 것으로 보고된다¹⁰⁾. 또한, 생물전기화학 전지에서 고농도로 기질을 주입할 때 유기물 분해를 통한 전자 발생 및 전달 능력이 감소하며 전기화학적 성능도 감소하는 것으로 보고되었다¹¹⁾. 따라서 반응기에 기질 주입 과부하로 인한 운전 실패가 되지 않도록 적절한 기질 농도로 운전을 수행하는 것이 최적 성능으로 안정적인 운전이 가능하다는 점에서 중요하다. 옥수수 줄기를 암발효 (dark fermentation) 후 발생된 유출수를 기질로 주입 농도에 따라 운전한 MEC에서 총 유기산 (total volatile fatty acid, TVFA) 2,673 mg/L 조건이 8,021.2 mg/L 조건에 비해 수소 생산율 (hydrogen production rate, HPR)이 19.1% 증가된 경향을 보여주었다¹²⁾. 다른 선행 연구에서 MEC 반응기에 유기산을 합성하여 주입하였을 때, 유기물 부하율 (organic loading rate, OLR)이 2.55 g COD/L/d에서 5.11 g COD/L/d로 2 배 증가 시 COD 제거율이 41%에서 19%로 감소하였고, 메탄

생산량은 11 mmol/d에서 9 mmol/d로 감소되는 경향을 보여주었다¹³⁾.

이와 같이 기질 농도는 바이오가스 생산을 위한 MEC 반응기의 안정적인 운전을 위한 주요 인자 중 하나이다. 여러 선행 연구에서 높은 기질 농도에서 수소 생산 수율, 유기물 및 유기산 제거율 등의 성능이 저하되는 것이 보고되었다¹⁴⁻¹⁶⁾. 저분자 단일 기질에서 유입 농도에 따른 운전 성능은 다른 유기성 폐기물을 탄소원으로 이용하였을 때 성능을 비교하고, 최적의 유입 농도조건을 설정하는 기초연구로서 중요하다. 따라서 기질 농도에 따른 기질 농도 증가에 따른 유기물 제거율, 수소생산 수율, 에너지 효율, cathodic hydrogen recovery (환원전극 수소 회수율) 등의 분석을 통해 운전성능을 비교하고 최적 기질 주입조건을 알아보고자 했다. 본 연구에서는 실험실 규모의 MEC를 이용하여 단일 기질인 Sodium acetate를 carbon source로 2, 4, 6 g/L로 순서대로 주입 농도를 증가시키며 운전 성능에 대해 평가하였다. 바이오가스 발생량, 조성, 유기물 제거율을 측정하였고, 측정된 전압과 주입된 sodium acetate를 기준으로 에너지 효율과 cathodic hydrogen recovery 분석을 통해 주입 농도 별 성능을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 반응기 구성 및 운전

유효 부피 20 mL의 아크릴 재질의 실험실 규모 단일 챔버 MEC 반응기 6 개를 회분 실험에 이용하였다 (Fig. 1). 산화전극 (anode)으로 사용된 탄소 섬유 직물 (graphite fiber fabric, 직경 25 mm, 길이 25mm, Brush 21) 브러쉬는 450 °C에서 30분간 열처리 후 사용하였다. 백금 촉매 (0.5 mg/cm²)로 코팅된 탄소 천 (Carbon Cloth, Nara Cell-Tech Co.)을 환원전극 (cathode)으로 사용되었다. 가스 포집기는 25 mL의 주사기를 반응기 상단에 연결하여 가스 부피를 측정하였다. 식중원은 J시 하수처리장의 1차 유입 하수를 이용하였다. 반응기는 1.5 g/L Sodium acetate가 포함된 buffer solution (50 mM phosphate buffer, PBS;

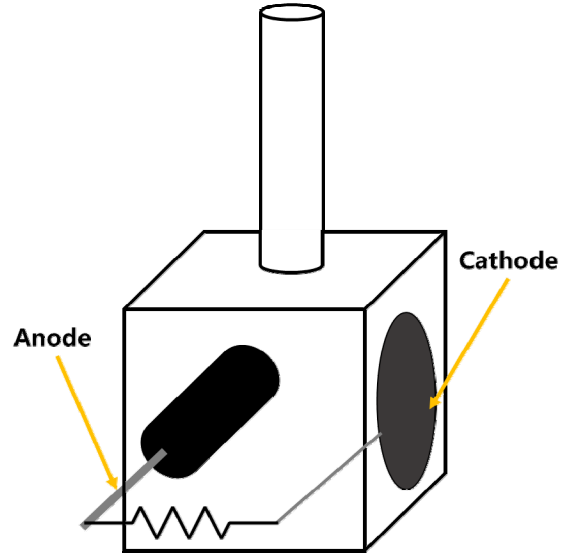


Fig. 1. Reactor configuration of lab-scale MEC.

5.36 g/L K₂HPO₄; 2.5 g/L KH₂PO₄; 0.31 g/L NH₄Cl; 16.8 g/L NaHCO₃; trace minerals and vitamins)과 하수를 1:1의 부피비로 혼합하여 배양기에서 30 °C의 온도로 식중하였다. 모든 반응기들은 10 Ω의 외부 저항과 1.1 V의 DC 전원공급장치 (OPM-93 4CH, ODA Technologies Co. Ltd.)를 연결하여 운전하였다. 식중이 완료된 이후 MEC 반응기들 (R1 ~ R6)은 초기 2 g/L Sodium acetate 기질 농도로 운전을 시작하였다. 이후 순서대로 4 g/L, 6 g/L로 증가하여 각 주입 조건에서 운전 성능을 평가하였다. 이때 멀티미터에 측정되는 전압이 0.1 V 미만이 될 때 반응이 완료된 것으로 판단하여 기질을 교체하였다.

2.2. 분석 및 계산

포집된 바이오가스의 조성은 5시간마다 열전도도 검출기 (thermal conductivity detector; TCD)와 Porapak Q mesh (80/100) column이 장착된 gas chromatograph (GC, Series 580, GowMac Instrument Co.)를 이용하여 분석하였다. GC 조건은 column 50 °C, detector 80 °C, injector 90 °C, detector current는 80 mA으로 설정하였고 캐리어 가스로 초고순도 질소(30 mL/min)를 사용하였다. 아래의 식 (2)을 이용해 측정된 바이오 가스량을 표준상태 (standard temperature and pressure; STP)로 환산하였다¹⁷⁾.

$$V_{H_2}(STPL) = V_{H_2}(at T) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (2)$$

T는 배양기의 온도 (°C), W는 T에 따른 포화 수증기압 (mmHg)이다. 유입수와 유출수의 SCOD_{Ct}은 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater에 따라 분석하였다¹⁸⁾.

외부 저항을 통과하며 발생된 전압 데이터는 전류 ($I = V/R$) 계산을 위해 멀티미터 (model 2701, Keithley Instruments, Inc)를 통해 수집하였고, 환원전극 면적 (7 cm²)로 나누어 전류밀도를 계산하였다. 부피 전류밀도는 각 회분 사이클에서 최대 전류가 생산되었던 4시간을 기준으로 계산하였다. 전기에너지 주입에 따른 에너지 효율 (η_E)은 주입된 필요한 전기 에너지 대비 생산된 수소의 에너지 함량의 비로 계산하였다. (식 3)

$$\eta_E = \frac{n_{H_2} \Delta H_{H_2}}{W_E} \quad (3)$$

여기서 n_{H_2} 는 각 배치 동안 회수된 수소의 몰 수, $\Delta H_{H_2} = 285.83$ kJ/mol으로 수소의 에너지 함량이다. W_E 는 회로를 통해 주입된 에너지의 양이다. 전체 에너지 효율 (η_{E+S})은 주입된 전기에너지와 기질 대비 생산된 수소의 에너지 함량의 비로 계산하였다. (식 4)

$$\eta_{E+S} = \frac{n_{H_2} \Delta H_{H_2}}{W_E + W_S} \quad (4)$$

여기서 W_S 는 주입된 기질의 에너지양이다. Cathodic hydrogen recovery (γ_{Cat})은 아래의 식으로 계산된다. (식 5)

$$\gamma_{Cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{CE}} \quad (5)$$

여기서 n_{H_2} 는 각 배치 동안 회수된 수소의 몰 수, n_{CE} 는 측정된 전류를 기반으로 회수될 수 있는 수소의 몰 수이다¹⁹⁾.

3. 결과 및 토의

3.1. 전류 밀도

6 개의 실험실 규모 MEC 반응기를 2, 4, 6 g/L Sodium acetate 조건에서 운전하였다. 가장 낮은 유입 기질 농도인 2 g/L에서 최대 전류밀도는 14.7 A/m²였다 (Fig. 2(a)). 이후 4 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때, 최대로 측정된 전류밀도는 16.2 A/m²로 2 g/L 주입 조건에 비해 일부 증가하는 경향을 나타내었다. 주입 농도를 6 g/L로 증가시켰을 때 전류밀도가 급감하는 경향이 나타났으며 이때 최댓값은 5.3 A/m²였다. 또한 주입 기질 농도가 증가할수록 소화 시간이 길어졌으나 6 g/L 주입 조건에서 낮은 전류 밀도와 함께 운전 시간이 길어지는 경향이 나타났다. 회분 cycle동안 최대 전류를 생산하는 4시간을 기준으로 하는 체적 전류 밀도 (volumetric current density, I_V)는 2 g/L 주입 조건에서 각각 67.4 ± 7.3 , 65.7 ± 13.7 A/m³을 보여주었다. 4 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때 12.1 ~ 17.3% 증가하여 3, 4 cycle에서 각각 74.6 ± 17.4 , 78.0 ± 24.9 A/m³의 결과를 보여주었다. 이는 4 g/L 조건이 MEC 내에서의 산화환원 반응 성능이 더 높았기 때문으로 판단된다²⁰⁾. 그러나 6 g/L 주입 조건으로 기질 농도를 증가시켰을 때 전류밀도와 마찬가지로 체적 전류밀도의 성능이 급감하여 4 g/L 주입 조건 대비 약 4배 감소하여 각각 18.3 ± 8.9 , 19.6 ± 6.2 A/m³로 나타났다. 높은 기질 농도에서 전류밀도가 감소하며 소화 시간이 길어진 이유는 혐기성 조건에서 생산된 수소를 아세트산 생산 박테리아 (homoacetogenic bacteria)가 acetate 생산에 이용하며 긴 소화 시간 및 낮은 수소 회수율에 관여하였고, 또한 산화전극 표면에 부착된 산화전극 호흡 박테리아 (anode respiring bacteria; ARB)에 의한 소모가 낮은 성능을 유도했을 것으로 판단된다²¹⁾. 이로 인해 전자 방출량이 감소하며 최대 전류 생산량 또한 감소하여 체적 전류밀도 또한 급감한 것으로 사료된다. 또한 2-4 g/L 주입 조건까지 성능이 유지되었으나 6 g/L로 주입 농도가 증가하였을 때 성능이 급감한 이유는 반응조 내 높은 SCOD 농도가 산화전극 표면에서 체외전자방출균과 비체외전자방

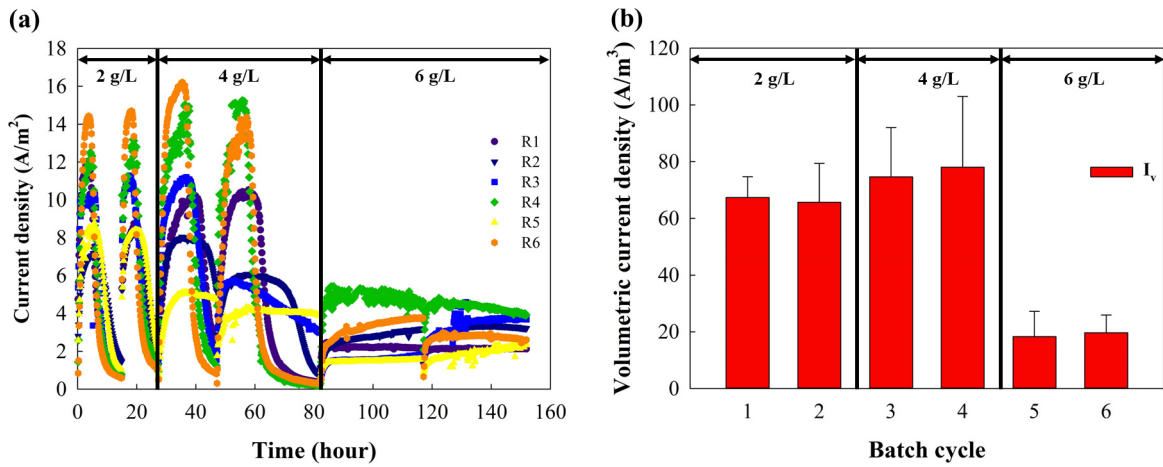


Fig. 2. Current density curves with different acetate concentration (2, 4, 6 g/L) (a) and volumetric current density. Volumetric current density were calculated based on the averaged 4 hour period of maximum current production.

출균 균집 경쟁으로 인해 분해 성능 저하를 일으켰고, 이로 인해 전자 방출이 감소하였기 때문으로 사료된다²²⁾.

3.2. 수소 생산 및 SCOD 제거율

수소발생량은 유입 기질 농도 2 g/L 조건에서 29.8 ± 5.7 mL 이었다. 이후 4 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때 17.5 mL 증가하여 47.3 ± 16.8 mL 생산되었다. 기질 농도를 6 g/L로 증가시켰을 때에는 수소발생량이 감소하여 10.9 ± 8.1 mL가 생산되었다. 수소발생량은 4 g/L 주입 조건에서 가장 높게 나타난 것에 비해, 가스 수율 (yield)은 기질 주입 농도가 낮을수록 증가하는 경향을 나타내었다. 가장 높은 수소 수율은 유입 기질 농도 2 g/L에서 1.1 L H₂/g COD_m였다. 이후 4 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때 0.85 L H₂/g COD_m으로 수율이 감소하였다. 가장 높은 유입 기질 농도인 6 g/L 조건은 2 g/L 대비 1 L H₂/g COD_m 감소하여 0.1 L H₂/g COD_m를 보여주었다. 수율과 비슷한 경향으로 바이오가스 내 수소의 조성은 2 g/L 주입 조건에서 $75.1 \pm 6.4\%$ 였으나 유입 기질 농도가 증가할수록 감소하였고, 4 g/L 주입 시 9.3% 감소하여 $68.1 \pm 10.9\%$, 이후 6 g/L 주입 조건에서 급격히 감소하여 $28.4 \pm 15.3\%$ 의 조성을 보여주었다. 이는 고농도의 기질 조건에서 산화전극의 미생물들이 부하를 받아 SCOD 제거율이 감소하며 환원전극부로

이동할 양성자와 전자의 양이 감소하여 수소 생산량이 감소한 것으로 사료된다. 또한, 메탄생성균이 저농도의 기질 주입 조건보다 고농도에서 활성화되며 수소 생산에 사용될 양성자와 전자를 메탄 생성에 이용했기 때문으로 판단된다²³⁾. 가장 높은 SCOD 제거율은 2 g/L 주입 조건에서 $93.4 \pm 2.1\%$ 였고, 이후 기질 농도를 증가시킨 4 g/L 주입 조건에서는 제거율이 2.8% 감소하여 $90.8 \pm 13.2\%$ 를 보여주었다. 그러나 4에서 6 g/L 기질 농도를 증가시켰을 때 반응기 성능이 급격히 떨어지며 $49.5 \pm 13.6\%$ 의 제거 효율을 보여주었다. 고농도 주입조건에서 SCOD 제거율이 감소한 이유는 체외전자방출균의 전자 방출 활동에 유기물 농도가 영향을 미치는 것을 의미하며 COD 축적으로 인한 저해가 발생하였기 때문으로 판단된다²⁴⁾. SCOD 제거율에 있어 기질 농도 최적화가 되었을 때 미생물이 기질을 효과적으로 사용할 수 있으며 반응기 성능에 영향을 미치는 것을 의미한다²⁵⁾.

3.3. 에너지 효율

전기에너지에 대한 효율 (η_E)은 2 g/L Sodium acetate 주입 조건에서 $76.4 \pm 14.1\%$ 로 가장 높은 효율을 보여주었다. 이후 4 g/L 주입 농도를 증가시켰을 때 η_E 는 18.9% 감소하여 $61.9 \pm 18.1\%$ 였다. 주입 기질 농도를 4에서 6 g/L로 증가하자 반응기의 안정성이

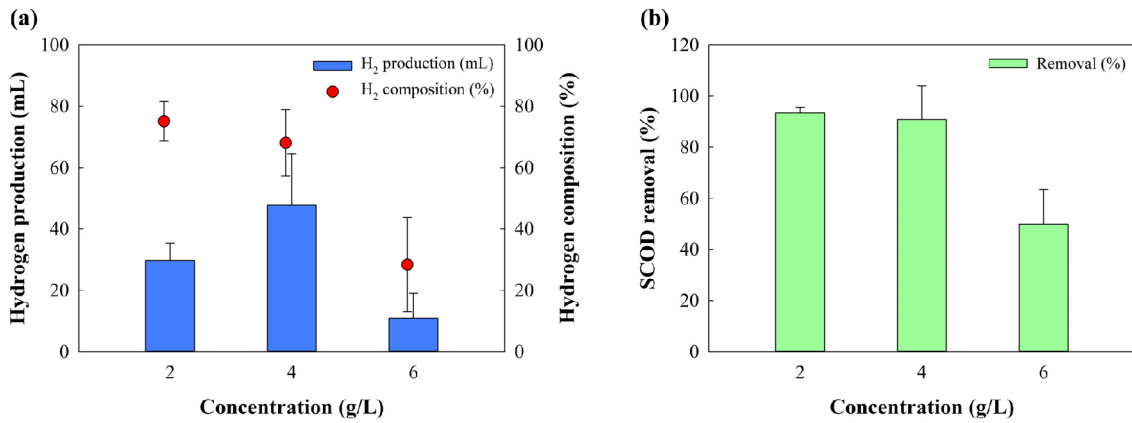


Fig. 3. Hydrogen production and composition (a) and SCOD removal (b).

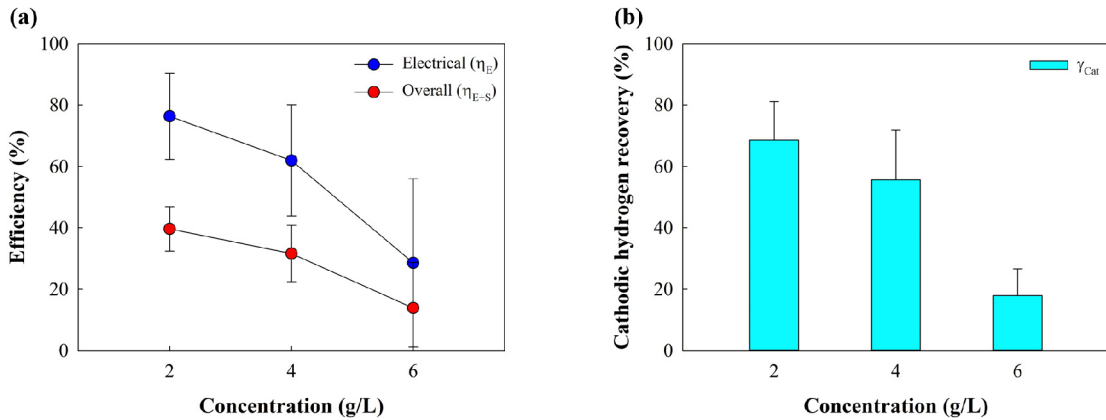


Fig. 4. The electrical energy efficiency and the overall energy efficiency (a) and the cathodic hydrogen recovery (b).

떨어지며 이에 따라 효율이 급격히 감소하였다. 가장 높은 주입 농도인 6 g/L의 η_E 는 $28.6 \pm 27.5\%$ 로 4 g/L 주입 조건에 비해 53.9% 감소하였다. 투입된 전기에너지에 더해 기질에 포함된 에너지까지 고려한 전체 에너지 효율 (η_{E+S})은 2 g/L 주입 조건에서 $39.7 \pm 7.3\%$ 였다. 이후 4 g/L로 주입 농도를 증가시켰을 때 20.3% 감소하여 $31.6 \pm 9.2\%$ 를 보여주었다. 가장 높은 주입 농도인 6 g/L 조건에서는 $13.9 \pm 14.9\%$ 로 η_E 와 마찬가지로 4 g/L 주입 조건에 비해 56.1% 급격하게 효율이 감소된 경향을 보여주었다. η_E 보다 η_{E+S} 의 감소 폭이 더 큰 이유는 Fig. 3(b)의 SCOD 제거율이 주입 기질 농도가 증가할 때 감소하였기 때문으로 판단된다. 고농도에서 효율이 급격히 감소된 이유는 산화전극에서 제외전자방출균이

유기물을 분해하여 전자와 양성자로 전환할 수 있는 역치를 초과하는 농도가 주입되며 SCOD 제거율이 감소된 것과 더불어 전류밀도도 감소되었기 때문으로 판단된다²⁶⁾. 산화전극에서 유기물이 분해되며 발생된 전자 대비 환원전극에 도달하여 수소 가스로 회수되는 전자의 비를 나타내는 cathodic hydrogen recovery (γ_{Cat}) 역시 기질 농도가 낮을 때 높았다. 가장 높은 γ_{Cat} 을 보여준 주입 조건은 2 g/L로 $68.6 \pm 12.6\%$ 였다. 주입 농도를 4 g/L로 증가시켰을 때의 γ_{Cat} 은 18.9% 감소하여 $55.6 \pm 16.2\%$ 였다. 이후 6 g/L 주입 조건에서는 $17.9 \pm 8.7\%$ 로 4 g/L 주입 조건보다 67.8% 급감하는 경향을 보여주며 가장 낮은 γ_{Cat} 을 보여주었다. 이는 주입 기질 농도가 증가될 때 SCOD 제거율이 감소하며 산화전극에서 환원전극으

Table 1. The Summary of the Performance of Microbial Electrolysis Cells by Sodium Acetate Concentration

Sodium acetate concentration (g/L)	I_V (A/m ³)	H ₂ production (mL)	H ₂ composition (%)	H ₂ yield (L H ₂ /g COD _{in})
2	66.5 ± 10.2	29.8 ± 5.7	75.1 ± 6.4	1.1
4	70.8 ± 20.3	47.7 ± 16.8	68.1 ± 10.9	0.85
6	19.0 ± 7.1	10.9 ± 8.1	28.4 ± 15.3	0.1
Sodium acetate concentration (g/L)	SCOD removal (%)	η_E (%)	η_{E+S} (%)	γ_{Cat} (%)
2	93.4 ± 2.1	76.4 ± 14.1	39.7 ± 7.3	68.6 ± 12.6
4	90.8 ± 13.2	61.9 ± 18.1	31.6 ± 9.2	55.6 ± 16.2
6	49.8 ± 13.6	28.6 ± 27.5	13.9 ± 14.9	17.9 ± 8.7

로 전달되는 전자가 감소되었기 때문에 판단된다. 동시에 hydrogenotrophic methanogen이 활성화되며 생산된 총 바이오가스 내 메탄의 조성이 증가하였거나 과전위로 인해 감소된 것으로 사료된다²⁷⁾.

4. 결론

실험실 규모의 MEC 반응기를 이용하여 기질 농도에 따른 수소 생산과 에너지 회수에 대해 알아보았다. 수소발생량은 유입 기질 농도 4 g/L Sodium acetate 조건에서 47.7 ± 16.8 mL로 가장 높은 생산량을 보여주었으나 수소 수율의 경우에는 낮은 기질 농도(2 g/L)에서 최대 1.1 L/g COD_m의 값을 나타내었다 (0.25 L/g COD_m at 4 g/L). 전기에너지에 대한 효율과 전체 에너지 효율은 2 g/L 주입 조건에서 각각 76.4, 39.7%로 가장 높았다. Cathodic hydrogen recovery 역시 2 g/L 주입 조건에서 68.6%로 가장 높은 값을 보여주었다. 이는 고농도의 SCOD가 MEC 내의 박테리아 군집에 부정적 영향을 미쳤을 것으로 사료되며 특히 산화전극에서 체외전자방출균과 비체외전자방출균의 기질 경쟁과 높은 주입 농도에서 메탄 생성균의 생장에 의한 것으로 판단된다. 수소 생산량은 4 g/L 주입 조건이 가장 높았으나, 수소 수율, SCOD 제거율, 에너지 효율 등에서는 더 낮은 주입 조건인 2 g/L에서 높은 성능을 보여주었다. 따라서 MEC 운전에 있어서 SCOD 제거율뿐만 아니라 에너지 효율 등을 고려한 최적 운전을 위해서는 낮은 주

입 농도 조건에서 운전하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: NRF-2019R1C1C1009008).

References

1. Acar, C., and Dincer, I., "The potential role of hydrogen as a sustainable transportation fuel to combat global warming", International Journal of Hydrogen Energy, 45(5), pp. 3396~3406. (2020).
2. Feng, S., Hao Ngo, H., Guo, W., Woong Chang, S., Duc Nguyen, D., Thanh Bui, X., Zhang, X., Ma, X.Y., and Ngoc Hoang, B., "Biohydrogen production, storage, and delivery: A comprehensive overview of current strategies and limitations", Chemical Engineering Journal, 471, p. 144669. (2023).
3. Yang, E., Omar Mohamed, H., Park, S.-G., Obaid, M., Al-Qaradawi, S.Y., Castaño, P., Chon, K., and Chae, K.-J., "A review on self-sustainable microbial electrolysis cells for electro-biohydrogen production

- via coupling with carbon-neutral renewable energy technologies”, *Bioresource Technology*, 320, pp. 124363. (2021).
4. Logan, B.E., and Rabaey, K., “Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies”, *Science*, 337(6095), pp. 686~690. (2012).
 5. Xu, L., et al., “Carbon-based materials as highly efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction in microbial electrolysis cells: Mechanisms, methods, and perspectives”, *Chemical Engineering Journal*, 471, p. 144670. (2023).
 6. Guo, K., Tang, X., Du, Z., and Li, H., “Hydrogen production from acetate in a cathode-on-top single-chamber microbial electrolysis cell with a mipor cathode”, *Biochemical Engineering Journal*, 51(1), pp. 48~52. (2010).
 7. Koo, B., and Jung, S. P., “Trends and perspectives of microbial electrolysis cell technology for ultimate green hydrogen production”, *Jornal of Korean Society of Environmental Engineers*, 44(10), pp. 383~396 (2022).
 8. 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”, *Environmental Science & Technology*, 42(23), pp. 8630~8640. (2008).
 9. Tartakovsky, B., Manuel, M.F., Wang, H., and Guiot, S. R., “High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), pp. 672~677. (2009).
 10. Kong, D., Zhang, K., Liang, J., Gao, W., and Du, L., “Methanogenic community during the anaerobic digestion of different substrates and organic loading rates”, *Microbiology Open*, 8(5), pp. e00709 (2019).
 11. ElMekawy, A., Srikanth, S., Vanbroekhoven, K., De Wever, H., and Pant, D., “Bioelectro-catalytic valorization of dark fermentation effluents by acetate oxidizing bacteria in bioelectrochemical system (BES)”, *Journal of Power Sources*, 262, pp. 183~191. (2014).
 12. Li, X.-H., Liang, D.-W., Bai, Y.-X., Fan, Y.-T., and Hou, H.-W., “Enhanced H₂ production from corn stalk by integrating dark fermentation and single chamber microbial electrolysis cells with double anode arrangement”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(17), pp. 8977~8982. (2014).
 13. Cristiani, L., Zeppilli, M., Villano, M., and Majone, M., “Role of the organic loading rate and the electrodes’ potential control strategy on the performance of a micro pilot tubular microbial electrolysis cell for biogas upgrading”, *Chemical Engineering Journal*, 426, pp. 131909 (2021).
 14. Shen, R., Jiang, Y., Ge, Z., Lu, J., Zhang, Y., Liu, Z., and Ren, Z. J., “Microbial electrolysis treatment of post-hydrothermal liquefaction wastewater with hydrogen generation”, *Applied Energy*, 212, pp. 509~515. (2018).
 15. Koók, L., Rózsenszki, T., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., and Bakonyi, P., “Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energy valorization”, *Journal of Cleaner Production*, 112, pp. 4406~4412 (2016).
 16. Sasaki, K., Sasaki, D., Tsuge, Y., Morita, M., and Kondo, A., “Changes in the microbial consortium during dark hydrogen fermentation in a bioelectrochemical system increases methane production during a two-stage process”, *Biotechnol. Biofuels*, 11(1), 173. (2018).
 17. Lee, D., Kim, J., Seo, H., and Ahn, Y., “Effect of Ultrasonic Pretreatment of Sewage Sludge on the Performance of Bioelectrochemical Anaerobic Digester”, *Jornal of Korean Society of Environmental Engineers*, 44(1), pp. 13~20. (2022).
 18. Baird, R., and Laura Bridgewater, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23rd ed. American Public Health Association, Washington, D.C. (2017).

19. Call, D., and Logan, B. E., "Hydrogen Production in a Single Chamber Microbial Electrolysis Cell Lacking a Membrane", *Environmental Science & Technology*, 42(9), pp. 3401~3406. (2008).
20. Kanellos, G., Tremouli, A., Arvanitakis, G., and Lyberatos, G., "Boosting methane production and raw waste activated sludge treatment in a microbial electrolysis cell-anaerobic digestion (MEC-AD) system: The effect of organic loading rate", *Bioelectrochemistry*, 155, pp. 108555. (2024).
21. Ruiz, Y., Baeza, J.A., Guisasola, A., "Revealing the proliferation of hydrogen scavengers in a single-chamber microbial electrolysis cell using electron balances", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), pp. 15917~15927. (2013).
22. Tamilarasan, K., Banu, J. R., Jayashree, C., Yogalakshmi, K. N., and Gokulakrishnan, K., "Effect of organic loading rate on electricity generating potential of upflow anaerobic microbial fuel cell treating surgical cotton industry wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), pp. 1021~1026. (2017).
23. Kannaiah Goud, R., and Venkata Mohan, S., "Regulating biohydrogen production from wastewater by applying organic load-shock: Change in the microbial community structure and bio-electrochemical behavior over long-term operation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), pp. 17763~17777. (2012).
24. Lewis, A. J., and Borole, A. P., "Microbial electrolysis cells using complex substrates achieve high performance via continuous feeding-based control of reactor concentrations and community structure", *Applied Energy*, 240, pp. 608~616. (2019).
25. Ye, Y., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., Nghiem, L.D., Zhang, X., and Wang, J., "Effect of organic loading rate on the recovery of nutrients and energy in a dual-chamber microbial fuel cell", *Bioresource Technology*, 281, pp. 367-373. (2019).
26. Mei, X., Lu, B., Yan, C., Gu, J., Ren, N., Ren, Z. J., and Xing, D., "The interplay of active energy harvesting and wastewater organic loading regulates fermentation products and microbiomes in microbial fuel cells. Resources", *Conservation and Recycling*, 183, pp. 106366 (2022).
27. Cho, S.-K., Lee, M.-E., Lee, W., and Ahn, Y., "Improved hydrogen recovery in microbial electrolysis cells using intermittent energy input", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(4), pp. 2253-2257. (2019).