



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

생물전기화학 혐기성 소화조의 성능에 대한 전극충진율과 다전압인가법의 영향

Influence of electrode packing ratio and multi-voltage
application on bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage
sludge



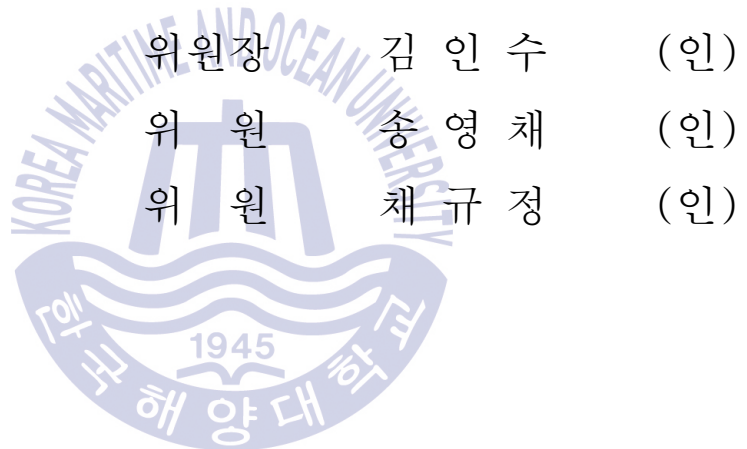
2017年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

金東炫

본 논문을 김동현의 공학석사 학위논문으로 인준함



2016 년 11 월 24 일

한국해양대학교 일반대학원

목 차

List of Tables	v
List of Figures	vi
Abstract	ix
제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌연구	4
2.1 하수슬러지	4
2.1.1 하수슬러지의 발생현황	4
2.1.2 하수슬러지의 처리현황	6
2.2 혐기성 소화	7
2.2.1 혐기성 소화의 기본원리	7
2.1.2 혐기성 소화에 관여하는 미생물	11
2.1.3 혐기성 소화조에 영향을 주는 인자	12
2.2.4 혐기성 소화의 장단점	15
2.3 생물전기화학 혐기성 소화	16
2.3.1 생물전기화학 혐기성소화의 원리	17
2.3.2 생물전기화학 혐기성소화 연구현황	19
2.2.3 미생물전해전지의 환경인자	21
제 3 장 실험 재료 및 방법	25
3.1 실험 장치	25
3.1.1 생물전기화학 혐기성 소화조	25

3.1.2 전극의 제작과 설치	27
3.2 식중슬러지 및 하수슬러지	29
3.2.1 하수슬러지의 혐기성 생분해도 실험	30
3.3 운전조건	31
3.4 분석과 계산	33
3.4.1 BEAD 반응조 성능 평가	33
3.4.2 BEAD 반응조 에너지효율 평가	34
3.4.3 BEAD 반응조 내부 전극의 전기화학적 성능 평가	35
3.4.4 파이로시퀀싱을 이용한 미생물군집의 분석	35
제 4 장 실험 결과 및 고찰	37
4.1 하수슬러지의 혐기성 생분해도	37
4.1.1 실험결과	37
4.2 전극면적에 따른 BEAD 반응조의 성능 평가	40
4.2.1 초기운전 및 전극 충전율에 따른 메탄발생	40
4.2.2 소화조 상태변수(pH, 알카리도, VFAs)	45
4.2.3 유기물제거 및 메탄수율	50
4.2.4 산화전극 및 환원전극의 전기화학특성 평가	54
4.2.5 전극전위 및 에너지효율	56
4.2.6 미생물 분석	57
4.3 다전압인가 방법에 따른 BEAD 반응조의 성능 연구	63
4.3.1 비메탄발생을 및 바이오가스의 메탄함량	63
4.3.2 생물전기화학 혐기성 소화조의 상태변수(pH, 알카리도, VFAs)	67
4.3.3 유기물제거 및 메탄수율	72
4.3.4 산화전극 및 환원전극의 전기화학특성의 평가	76
4.3.5 에너지 효율 및 전극전위	79
4.3.6 부유 혐기성미생물의 군집분석	82
제 5 장 결론	87



List of Tables

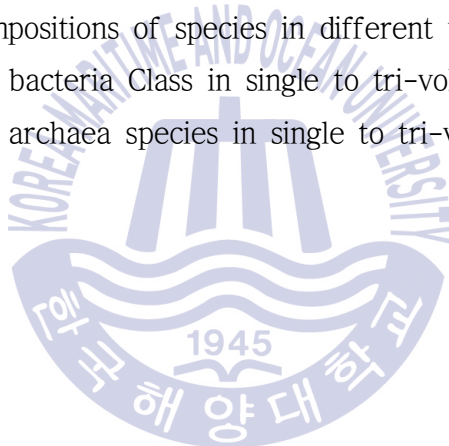
Table 2.1 Status of sewage sludge generation and treatment plants in Korea a	5
Table 2.2 Trends of sewage sludge treatment and disposal(ton/year)	6
Table 2.3 Substrates and products of anaerobic microbes	11
Table 2.4 Electrode materials used, voltage applied and the main product of various MECs	20
Table 3.1 Characteristics of feed and seed sludge	29
Table 4.1 Biochemical methane potential of N sewage sludge	39
Table 4.2 VS concentration and VS removal of N sewage sludge in BMP T EST	39
Table 4.3 Specific methane production and methane content in biogas ·	44
Table 4.4 pH, Alkalinity and VFAs concentration according to the electrode packing ratio in the bioelectrochemical anaerobic digester	50
Table 4.5 VS, COD and methane yield according to the electrode packing r atio in the bioelectrochemical anaerobic digester	54
Table 4.6 Energy efficiency of the bioelectrochemical anaerobic digester ac cording to EPR ranged from control to 14.4m ² /m ³	57
Table 4.7 Specific methane production and methane content during multi-v oltage application experiment	66
Table 4.8 pH, Alkalinity and VFAs concentration during multi-voltage applic ation experiment	71
Table 4.9 Concentration and removal efficiency of VS, COD and Methane y ield during multi-voltage application experiment	75
Table 4.10 Energy efficiency of the bioelectrochemical anaerobic digestion during multi voltage application experiment	81

List of Figures

Fig. 2.1	The stage of anaerobic digestion	8
Fig. 2.2	Schematics of single chamber methane-producing MEC	18
Fig. 2.3	Coulombic efficiency, gas concentrations (H_2 and CH_4) and time needed for one full cycle as a function of different applied voltages	22
Fig. 2.4	Schematic diagram of electrode arrangement modes (a)Radial type, (b) Annular type, (c) Herical type and (d)control	23
Fig. 3.1	Schematic diagram of a lab scale Methane BEAD process	26
Fig. 3.2	Schematic diagram of BEAD Anode and cathode: a) separator and electrode assembly, b) placement of 1) anode, 2) separator, and 3) cathode	28
Fig. 4.1	Cumulative methane production of the sludge in anaerobic biodegradability test	38
Fig. 4.2	(a) Biogas production and (b) composition in the bioelectrochemical anaerobic digester.	43
Fig. 4.3	Changes of (a) pH and (b) alkalinity in the bioelectrochemical anaerobic digester	48
Fig. 4.4	(a) Levels of volatile fatty acids and (b) their composition in the bioelectrochemical anaerobic digester	49
Fig. 4.5	Concentration of (a) VS, (b) VS removal and (c)COD in the bioelectrochemical anaerobic digester	53
Fig. 4.6	Methane yield in the bioelectrochemical anaerobic digester	53
Fig. 4.7	Nyquist plots of EIS result for (a) anode and (b) cathode in bioelectrochemical anaerobic digestion at $7.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ of EPR	55

Fig. 4.8	Nyquist plots of EIS result for (a)anode and (b)cathode in bioelectrochemical anaerobic digestion at 3.6 m ² /m ³ of EPR	55
Fig. 4.9	Potentials of anode and cathode in the bioelectrochemical anaerobic digester	56
Fig. 4.10	Bacteria compositions of class in different Electrode packing ratio from 7.2m ² /m ³ to 0m ² /m ³ (control)	60
Fig. 4.11	Archaea compositions of species in different Electrode packing ratio from 7.2m ² /m ³ to 0m ² /m ³ (control)	61
Fig. 4.12	Similarity of bacteria Class in different Electrode packing ratio from 7.2m ² /m ³ to 0m ² /m ³ (control)	62
Fig. 4.13	Similarity of archaea species in different Electrode packing ratio from 7.2m ² /m ³ to 0m ² /m ³ (control)	62
Fig. 4.14	(a) Bioelectrochemical biogas production and (b) biogas composition in the bioelectrochemical anaerobic digester using multi voltage application (0.3–0.7V)	65
Fig. 4.15	(a) pH and (b) Alkalinity in the bioelectrochemical anaerobic digester using multi voltage application (0.3–0.7V)	69
Fig. 4.16	(a) Levels of volatile fatty acids and (b) their composition in the bioelectrochemical digester using multi-voltage application (0.3–0.7 V)	70
Fig. 4.17	Concentration of (a) VS, (b) VS removal(%) and (c) COD in the bioelectrochemical anaerobic digester during multi-voltage application experiment	74
Fig. 4.18	Methane yield in the bioelectrochemical anaerobic digester during multi-voltage application experiment	74
Fig. 4.19	Nyquist plot of EIS results for (a) anode and (b) cathode applied with 0.5V during single voltage application experiment	77
Fig. 4.20	Nyquist plot of EIS results for anodes and cathodes applied with	

0.3V (a, b) and 0.5V (c, d) during dual voltage application experiment	77
Fig. 4.21 Nyquist plots of EIS results for anodes and cathodes applied with 0.3V (a, b), 0.5V (c, d), and 0.7V (e, f) during tri-voltage application experiment	78
Fig. 4.22 Nyquist plots of EIS results for (a) anodes and (b) cathodes applied AC	79
Fig. 4.23 Electrode potentials of anode and cathode in the bioelectrochemical anaerobic digester during multi-voltage application experiment	81
Fig. 4.24 Bacteria compositions of class in different voltage application ..	84
Fig. 4.25 Archaea compositions of species in different voltage application	85
Fig. 4.26 Similarity of bacteria Class in single to tri-voltage application ..	86
Fig. 4.27 Similarity of archaea species in single to tri-voltage application	86



Influence of electrode packing ratio and multi-voltage application on bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge

Kim, Dong-Hyun

Department of Civil and Environmental Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

Bioelectrochemical anaerobic digestion is an advanced technology for stabilizing organic wastes, as well as generating methane gas as a by-product. In bioelectrochemical anaerobic digester, electron, proton and carbon dioxide can be produced from organic matter on anode. Cathode use electron and carbon dioxide for producing methane gas. Currently, there are many researches trying to develop bioelectrochemical technology. But it needs more researches to improve the performance of bioelectrochemical anaerobic digestion. In this research, two types of digesters were operated for electrode packing ratio(EPR) and multi-voltage application. One of the digesters had total $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ of electrode packing ratio which was gradually reduced from $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ to $0\text{m}^2/\text{m}^3$ in 3 stages. Other digester had

6sets of separator and electrode assembly(SEA) and was applied multi-voltage(0.3V, 0.5V, 0.7V) to each SEA according to single, dual and tri voltage. As a result, Reduced electrode packing ratio affected performance of bioelectrochemical anaerobic digester directly. At $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$, specific methane production and methane composition were $561.9\text{mL CH}_4 / \text{L.d}$ and 69.4%. At $3.6\text{m}^2/\text{m}^3$, specific methane production and methane composition were $408.2\text{mL CH}_4 / \text{L.d}$ and 68.1%, but operation of control cannot be maintained by short HRT(10days). State variables in research were stable except for control. At the end of control operation, pH was 6.6. According to reduced EPR, performance of bioelectrochemical was decreased. However, Energy efficiency was 65.3% at $3.6\text{m}^2/\text{m}^3$ which is the highest value. In this research, we found that performance of bioelectrochemical anaerobic digester is related to bacteria like as *deltaproteobacter*, which controls direct interspecies electron transfer(DIET) for methane reduction. *Deltaproteobacteria* was 1.64% at $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$. It was higher 15-25% than $3.6\text{m}^2/\text{m}^3$ and control.

Multi-voltage application influence the performance rate in a unstable manner. Bioelectrochemical anaerobic digester shows high performance when applied to single voltage which had $654.0\text{mL CH}_4 / \text{L.d}$ of specific methane production and 71.6% of methane composition. Alkalinity and VFAs concentration were $3,946.6 \text{ mg/L}$ as CaCO_3 and 746.0mg COD/L . When applied to dual voltage(0.3V, 0.5V), specific methane production and methane composition were decreased to $367.3\text{mL CH}_4 / \text{L.d}$, 67.8%. But when applied to tri-voltage, methane composition was increased to 71.3%. This indicates that tri-voltage have more methane reduction reaction than dual-voltage application because of electric potential of 0.7V. When applied to 0.7V, electric

potential had proper range from -0.580V to $+0.120\text{V}$ (vs. Ag/AgCl) for oxidization and methane reduction on electrode. Multi-voltage application have poor performance but have a possibility for having higher performance when maintained in a proper electric potential.

KEY WORDS: Microbial electrolysis cell 미생물연료전지; Bioelectrochemical anaerobic digestion 생물전기화학적 혐기성소화; Electrode packing ratio 전극충진율; Multi-voltage application 다전압 인가방법; Sewage sludge 하수슬러지.



제 1 장 서론

하수처리과정에 발생하는 하수슬러지는 생활하수에 함유된 각종 유무기오염 물질과 폐활성슬러지가 상등수와 분리침전되어 생성된 고농도의 유무기오염물질의 집합체로서 생슬러지와 잉여슬러지로 이루어진다. 우리나라에서 하수슬러지는 2014년 기준으로 약 3백 7십만톤이 발생하고 있으며, 약 4.6%의 년평균 증가율로 그 발생량이 매년 크게 증가하고 있다(환경부, 2014). 따라서, 지금까지 하수슬러지의 안전한 처리 및 처분은 많은 환경공학자들의 관심사이었다(Feng et al, 2016). 혐기성소화는 하수슬러지가 함유하고 있는 유기물을 혐기성 상태에서 가수분해와 산생성단계를 거쳐 최종적으로 메탄가스 형태로 전환시키는 연료화 기술 중의 한가지이다. 따라서, 혐기성소화는 하수슬러지를 안정화, 감량화시킴과 동시에 부산물로서 메탄가스를 회수할 수 있다는 장점 때문에 가장 널리 사용하여온 하수슬러지 처리방법이었다. 그러나, 지금까지 하수슬러지를 처리하기 위하여 사용하여 온 혐기성소화기술은 완전혼합형 소화조를 이용하는 형태로서 긴 체류시간을 필요로 함에도 불구하고 유기물감량정도가 낮았으며, 소화조의 상태가 온도, 유기물부하율, pH 등과 같은 운전 및 환경인자의 변동에 의해서 크게 영향을 받는다는 단점이 있었다(Karakashev et al.,2005; Chen et al.,2008). 따라서, 최근에는 혐기성소화조의 성능을 향상시키기 위하여

생물전기화학기술을 기존의 혐기성소화기술에 접목하는 기술에 대한 연구들을 활발히 진행하고 있다(Guo et al.,2013; Song et al.,2016). 생물전기화학기술은 혐기성 소화조 내부에 산화전극과 환원전극을 설치하고 산화전극과 환원전극 사이에 수백 미리볼트 정도의 작은 전압을 인가하는 기술이다. 생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극에서는 유기물이 산화되어 이산화탄소와 양성자 그리고 전자를 생성시키며, 환원전극에서는 산화전극에서 생성된 양성자 및 전자를 이용하여 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 반응이 일어난다. 이러한 생물전기화학 혐기성 소화조는 재래식 혐기성 소화조에 비해 높은 성능과 안정성을 지니고 있는 것으로 알려지고 있다(Heidrich et al., 2014). 그러나 아직 까지 생물전기화학 혐기성 소화조에서 일어나는 전극반응의 기작 및 전극반응에 미치는 인가전압 등의 운전인자들에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 내부에 전극을 설치한 2기의 생물전기화학 혐기성 소화조를 이용하여 전극의 충진율 및 전압인가방법이 성능에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 전극 충진율에 대한 연구에서는 유효부피 12 L의 완전혼합형 혐기성 소화조에 864 cm²의 전극 6조를 설치하고 35°C의 중온 조건에서 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 10일 고정하고, 산화전극과 환원전극 사이에 0.5V의 전압을 인가한 운전을 시작하였다. 이때 전극의 충진율을 7.2m²/m³이었으며, 정상상태에 도달한 뒤 전극 3조씩의 회로를 개방하는 방법으로 전극 충진율을 3.6m²/m³, 0m²/m³로 변화시키면서 소화조의 성능과 상태변화를 연구하였으며, 모든 회로를 개방한 대조구와 비교하였다. 다전압인가법에 대한 연구에서는 유효부피 10 L의 완전혼합형 혐기성소화조에 920 cm²의 전극 6조를 설치하고 35°C의 중온 조건에서 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 10일 고정하고, 산화전극과 환원전극 사이에 0.5V의 전압을 인가한 운전을 시작하였다. 소화조의 상태가 안정화되었을 때 총 6세트의 전극 중에서 3 세트의 전극에 인가한 전압은 0.5V로 두고 나머지 3세트의 전극에 인가한 전압을 0.3V로 조정하여 2 전압인가법으로 운전하였다. 또한, 2 전압인가법으로 운전한 소화조의 상태가 안정화되었을 때 2세트씩의 전극에 각각 0.3V, 0.5V, 0.7V를 인가하는 3 전압인가법으로 운전하였으며, 혐기성 소화조의 상태와 성능을 평가하여 비교하였다. 마지막으로 6세트의 모든 전극에 교류전압을 인가한 뒤

소화조의 상태와 성능을 평가하여 교류전압인가법이 직류전압을 인가한 경우와 비교하였다.



제 2 장 문헌연구

2.1 하수슬러지



2.1.1 하수슬러지의 발생현황

우리나라의 하수처리장 또한 597개소로 2009년의 433개소로 37.9% 증가하였다(환경부, 2014). 하수슬러지의 발생량은 산업의 발달 및 하수처리율의 증가와 연동하여 꾸준히 증가하여 왔다. 2014년 기준으로 하수슬러지의 연간발생량은 3,691,150톤/년이었으며, 2009년부터 2014년 까지 하수슬러지 발생량의 년평균 증가량은 약 4.7%이었다.

Table 2.1 Status of sewage sludge generation and treatment plants in Korea(환경부, 2014)

Year	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Sewage sludge generation (ton/year)	3,024,336	3,080,043	3,095,441	3,193,163	3,529,965	3,687,943
Sewage treatment plant	433	470	505	546	569	597



2.1.2 하수슬러지의 처리현황

우리나라에서는 하수슬러지를 2014년 기준으로 재활용(55.9%), 소각(22.1%), 매립(18.8%) 등의 방법으로 처리하고 있다. 2012년 이후 하수처리장이 597개소로 크게 증가하였으며, 하수슬러지의 해양투기가 전면적으로 금지되어 하수슬러지의 처리 및 처분이 환경공학자들의 주요관심사가 되었다. 하수처리장에서 하수슬러지 소화시설은 총 62개소에 설치되어 있으며, 전체 시설용량은 1,351,196 m^3 이며, 일평균 438,254 m^3 의 하수슬러지를 혐기성소화에 의해 처리하는 것으로 나타났다(환경부, 2014)

Table 2.2 Trends of sewage sludge treatment and disposal (ton/year)(환경부, 2014)

Year	2011	2012	2013	2014
Landfill	261,262 (8.4%)	531,119 (14.7%)	406,574 (11.5%)	692,274 (18.8%)
Incineration	687,868 (22.2%)	1,276,141 (35.2%)	846,241 (24.0%)	815,425 (22.1%)
Recycling	1,025,575 (33.1%)	1,555,975 (42.9%)	1,819,022 (51.5%)	2,061,523 (55.9%)
ocean disposal	1,010,322 (32.6%)	-	-	-
etc	110,920 (3.6%)	261,215 (7.2%)	459,413 (13.0%)	121,928 (3.3%)
Total	3,095,948	3,624,451	3,531,250	3,691,150

2.2 혐기성 소화

2.2.1 혐기성 소화의 기본원리

혐기성 소화는 유기물을 혐기성상태에서 분해시켜 안정화시키고 부산물로서 메탄을 생산하는 기술이다. 혐기성소화조에서 다당류, 단백질, 지질 등의 고분자 유기물질은 액화나 가수분해 현상을 거쳐 단당류, 아미노산, 글리세롤 그리고 지방산으로 변환된다. 변환된 물질을 산생성균이 이용하여 초산과 같은 저급지방산이나 알콜, 이산화탄소, 수소, 암모니아 및 황화합물을 생성한다. 이때 초산과 수소는 초산이용메탄생성균(*Acetoclastic methanogens*) 및 수소이용메탄생성균(*Hydrogenotrophic methanogens*)에 의해 메탄으로 전환된다. 일반적으로 혐기성소화조에서 생성된 메탄 가스 중 70%가 초산으로부터 생성되며, 나머지는 수소로부터 생성되는 것으로 알려져 있다(Smith & Mah, 1966; Song, 1991; Kim et al., 2002).

1) 가수분해단계(Hydrolysis)

가수분해단계는 단백질, 다당류, 지질 등의 고분자 유기물질은 산생성균이 생성하는 체외 가수분해효소에 의해 단당류, 아미노산, 글리세롤 그리고 지방산과 같은 저분자 유기물질로 분해하는 과정이다(Toerien & Hattingh, 1969). 고분자 물질이 혐기성미생물의 대사 과정에 이용되기 위해서는 저분자 물질로의 가수분해가 우선되어야 하기 때문에 가수분해 과정은 메탄 발효 과정의 필수 선행 과정이다.

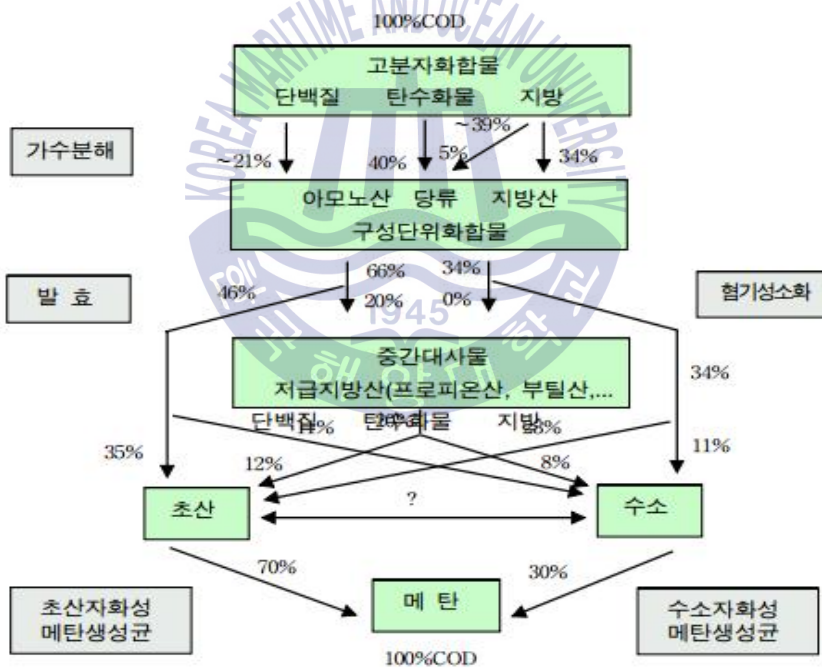
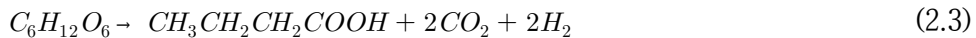
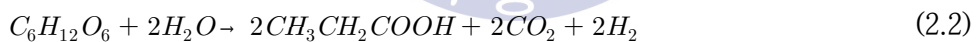
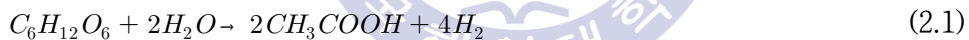


Fig. 2.1 The stage of anaerobic digestion(Kim et al., 2002)

2) 산생성 단계 (Acidogenesis)

가수분해를 거쳐 생성된 저분자 유기물질이 산생성균에 의해 저급지방산인 초산과 알콜, 수소 그리고 이산화탄소로 변환되는 과정이다. 산생성 단계에서 생성된 물질들은 메탄생성단계에서 직접적으로 메탄으로 전환된다. 그러나, 혐기성소화조 내부의 수소분압은 산생성반응의 생성물에 큰 영향을 미친다. 수소분압이 낮을 때, 유기물질은 수소, 이산화탄소 및 아세트산으로 전환된다. 그러나, 수소분압이 높을 때, 프로피온산, 뷰티르산 및 에탄올 등으로 전환된다. 이러한 산생성반응의 자유에너지 변화량을 살펴보면 수소분압의 영향이 열역학적으로 설명 가능함을 알 수 있다(Ruzicka et al., 1996; Kim et al., 2002). 낮은 수소분압에서 일어나는 반응은 식(2.1)과 같으나, 수소분압이 높을 경우 pH와 산화환원 전위가 감소하고 산생성균은 식(2.2) 또는 식(2.3)의 경로로 산생성반응을 변화시켜 혐기성 소화분해반응을 진행된다(우, 2005).



3) 메탄생성 단계(Methanogenesis)

혐기성 소화의 최종산물인 메탄을 생성하는 단계이다. 메탄생성균은 저급지방산, 수소 및 이산화탄소를 이용해 메탄가스를 발생시킨다. 메탄생성의 반응은 저급지방산인 초산을 이용하는 초산이용 메탄생성반응(식 2.4)과 수소를 기반으로 하여 이산화탄소를 메탄으로 환원시키는 수소 이용 메탄생성반응(식 2.5)으로 나뉜다. 메탄생성균의 성장은 일반적으로 산생성균에 비해 느린 것으로 알려져 있다. 또한, 메탄생성균의 경우 산생성균에 비해 온도, pH, 유기물 부하 및 각종 저해물질 유입 등의 환경요인의 변화에 민감한 것으로 알려져 있다. 그러므로, 메탄생성 단계는 혐기성 소화 과정의 속도를 좌우하는 율속 단계(rate limiting step)로서 전체 소화 시간에 큰 영향을 미친다(Smith & Mah, 1966).



메탄생성균의 성장을 위한 최적 pH는 6-8 범위이며, 30-40°C의 중온조건과, 약 55°C의 고온조건에서 최대의 활성을 가진다. 일반적으로, 중온조건의 메탄생성공정에서 발생하는 메탄가스의 수율은 약 0.3-0.5m³/kg COD removed이다 (Barnes & Fitzgerald, 1987).

2.1.2 혐기성 소화에 관여하는 미생물

혐기성소화에 따라서 관여하는 미생물 종은 다양하지만 산생성균과 메탄생성균이 주종을 이룬다. 가수분해반응에 참여하는 혐기성 미생물의 경우 분해 물질에 따라 차이가 나며, 환경변화에 강하다는 특징을 가지고 있다. 산생성균의 경우도 pH나 유기산의 농도 및 온도에 따라 크게 충격을 받지 않으나, 메탄생성균은 굉장히 민감한 것으로 알려져있다(유, 2003).

Table 2.3 Substrates and products of anaerobic microbes(Feng, 2014)

Anaerobic bacteria	Substrate and products
Methanogens	CH_4 production from acetic acid, methanol, CO_2 , and formic acid
Hydrolysis bacteria	Soubilize the complex organic to monomer
Denitrifying bacteria	Reduction of oxidized nitrogen to N_2 , NH_3 , N_2O
Sulfate reducing bacteria	H_2S production from sulfate
Acetogens	Acetic acid production from SCFAs such C_3
Homoacetogens	Acetic acid production from C_1 , C_2 compounds

2.1.3 혐기성 소화에 영향을 주는 인자

1) 유입폐기물

유입폐기물은 혐기성 소화의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 인자 중 하나이다. 혐기성소화에서 분해할 수 있는 물질은 일부 유기물질에 국한 되며, 혐기성미생물에 의해 분해되지 않는 물질은 소화조 내부에서 축적되어 소화조의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서, 유입폐기물 중 생분해될 수 있는 유기물질의 비율에 따라, 실제 생성되는 메탄가스 발생량은 크게 차이가 날 수 있다.

2) 온도

혐기성 미생물의 종은 소화조의 운전온도에 따라 큰 차이를 보이며, 소화조의 성능 또한 달라진다. 혐기성 소화는 운전온도에 따라 저온소화법(15-25℃), 중온소화법(38±2℃), 고온소화법(55±2℃)으로 분류한다. 유기물 부하가 높은 경우 고온 소화 조건일 때, 가수분해가 활발해져서 유기물의 제거율이 높아진다(Ahn & Foster, 2002). 고온소화의 경우 병원균을 사멸시키고, 슬러지의 함수율을 감소시킬 수 있다는 장점이 있지만 에너지 효율이 좋지 않다는 단점을 가진다.

3) 휘발성 지방산

휘발성 지방산(VFA)의 농도는 혐기성 소화조의 상태를 보여주는 중요한 인자 중 하나이다(Ahring et al., 1995; Hill et al., 1987). 산발효에 의해 생성되는 휘발성 지방산이 과량으로 축적되면 pH나 알카리도 등이 급격히 감소할 수 있으며, 이는 메탄생성균의 활성을 감소시키는 요인이 된다. 휘발성 지방산의 농도가 높다는 것은 혐기성 소화과정의 메탄생성단계에서 이루어지는 환원반응에 문제가 있는 것으로 해석될 수 있다.

4) pH

pH는 혐기성소화조의 운전과정에서 관심을 가져야 하는 가장 중요한 인자들 중 하나이다. 혐기성소화조에서 메탄생성균의 성장을 위한 적정 pH는 6.5-8.0 사이이다. 산생성균의 경우 낮은 pH에서도 높은 활성을 가지지만, 메탄생성균의 경우 pH가 6.5 이하로 감소하면 활성이 크게 감소한다. 완충능력을 지닌 알카리도의 경우 소화조 내의 반응으로 발생하는 VFAs나 암모니아 등에 의해서 증가할 수 있으며, 높은 알카리도는 pH를 유지하는 데 도움이 된다.

5) 독성물질

혐기성 소화과정에 영향을 미치는 독성물질로는 암모니아, 염분, 중금속류 등이 있다. 금속 이온의 경우 소화조 내부에 황화물과 황산염을 형성하여 침전할 수 있으므로, 실질적인 유해성이 높지 않은 것으로 판단된다. 그러나, 암모니아의 경우 메탄생성균에 영향을 주는 주요 독성물질이다(Angelidak et al.,

1993). 염분의 농도가 높을 때, 삼투압 현상에 의해 미생물의 생장에 악영향을 미치게 된다. 또한, 혐기성 미생물의 경우 크롬, 카드뮴, 구리, 납, 아연, 니켈 및 코발트 등과 같은 중금속에 의해 생장이 저해받는 것으로 알려지고 있다 (Lin et al., 1993).

6) 혐기성소화조의 유기물부하율

혐기성소화조의 유기물부하율은 유입슬러지 내의 생물학적으로 분해가능한 유기물질의 양을 부피에 대한 중량의 단위로 나타낸 것이다. 유기물부하율이 낮은 경우 부족한 기질에 따른 자산화 반응이 일어나 혐기성소화조에서 생성되는 메탄가스의 발생량이 감소할 수 있다. 또한 유기물부하율이 높은 경우 산발효에 의해 생성되는 VFA가 축적되어 pH와 알카리도를 감소시키게 되고 혐기성 소화조의 안정성이 악화될 수 있다.

7) HRT

HRT는 유기물부하율과 직접적으로 관련이 있는 인자로서 소화조의 유효부피에 대한 하루에 유입되는 기질물질의 유량 비율로 정의된다. 혐기성 소화조의 적정 HRT는 기질의 특성과 소화조 형태에 따라 크게 달라질 수 있지만 하수슬러지를 처리하는 중온 혐기성 소화 공정에서 HRT는 20일 이상으로 설계되는 경우가 많다. 또한 가온을 하지 않는 상온 혐기성 소화 공정은 60일 이상의 HRT에서 안정적으로 운전 가능한 것으로 알려지고 있다(김, 2010).

2.2.4 혐기성 소화의 장단점

호기성 공정에 비해서 혐기성 소화는 고농도 유기성 오염물질 및 난분해성 오염물질 처리에 적합하다는 장점이 있으며, 포기 시설이 필요하지 않기 때문에 작은 비용으로 운전이 가능하다. 또한 혐기성 소화의 최종산물인 바이오가스를 사용하여 열에너지원으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 혐기성 공정의 경우 병원균이나 기생충이 자라기 힘든 환경조건이 조성 된다는 장점도 가지고 있다. 그러나, 혐기성 소화공정에서 가장 중요한 점은 메탄생성균은 성장속도가 느리고, pH나 알카리도 및 외기 노출시 활성이 감소하는 등 외부환경 조건에 민감하기 때문에 공정의 운전조건이 까다롭고 상대적으로 긴 처리시간이 필요하다는 단점이 있다. 이러한 단점은 과대한 용량을 가진 부대설비의 필요성으로 이어진다(Song et al., 2005).

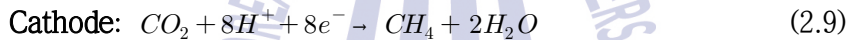
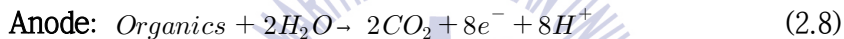


2.3 생물전기화학 혐기성 소화

생물전기화학전지는 반응조 내부에 산화전극과 분리막, 환원전극을 설치한 후, 도선을 이용하여 각 전극을 연결함으로써 회로를 구성한 장치이다. 생물전기화학전지는 유기물의 분해로부터 생성된 전자를 산화전극으로 전달시켜 회로를 통해 이동시킴으로써 전기에너지를 생산하는 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)와, 외부전원을 통해서 전극간의 일정한 전위차를 유지하여 반응조 내부의 유기물의 산화, 환원 반응을 촉진시키는 미생물전해전지로 구분이 된다(Pant et al., 2012). 미생물전해전지에서는 산화전극과 환원전극 사이에 인가하는 전압으로 인하여 산화전극과 환원전극이 일정한 전위를 가지며 이러한 전극 전위는 전극표면 반응 및 부유미생물의 성장에 직접적인 영향을 미친다. 생물전기화학 혐기성 소화조에서는 부유미생물 반응에 의해 유기물로부터 변환된 단당류나 저급유기산은 산화전극 표면에서 이산화탄소와 양성자 및 전자로 분해된다. 전자는 산화전극으로 전달된 뒤 회로의 도선을 통해서 환원전극으로 이동한다. 이때 양성자는 환원전극에서 이산화탄소와 전자는 액상의 전해질을 통하여 이동하여 온 양성자와 결합하여 수소 또는 메탄가스로 환원된다(Wang et al., 2009). 생물전기화학 혐기성소화는 재래식 혐기성 소화보다 높은 유기물 제거율과 바이오가스 생산능력을 가진다. 또한 유입물질의 성상이나 외기온도나 수리학적 체류시간 변동에 따른 부하율 등의 환경요인에 대한 안정성이 높은 것으로 알려져 있다.

2.3.1 생물전기화학 혐기성소화의 원리

미생물전해전지 형태의 생물전기화학 혐기성소화조에서는 내부에 설치하는 산화전극과 환원전극 사이에 일정한 전위차가 유지하도록 외부전원을 이용하여 전압을 인가한다. 산화전극 표면에서는 전기적으로 활성을 지닌 미생물들이 유입폐기물의 유기물질 또는 2차 산물인 유기산 분해시켜 수소이온과 이산화탄소 그리고 전자를 생성한다(식 2.8). 전자는 산화전극으로 전달된 뒤 외부회로를 통하여 환원전극으로 이동하고 환원전극에서는 전자와 수소이온을 이용하여 이산화탄소 메탄가스로 환원시킨다(식 2.9).



생물전기화학 혐기성 소화조를 거쳐 나온 유출수의 경우 유기물질의 안정성이 높고 병원균 등의 2차 감염체에 대한 추가적인 처리의 필요성이 낮다.

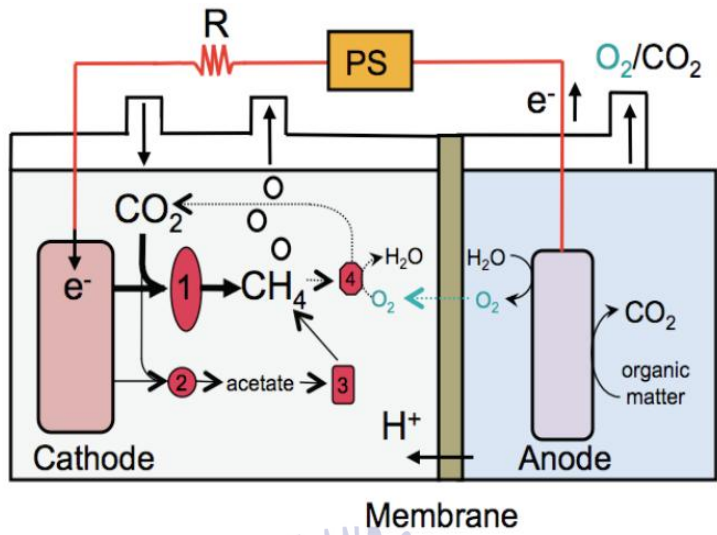


Fig. 2.2 Schematics of single chamber methane-producing MEC(Stanford university, 2011)

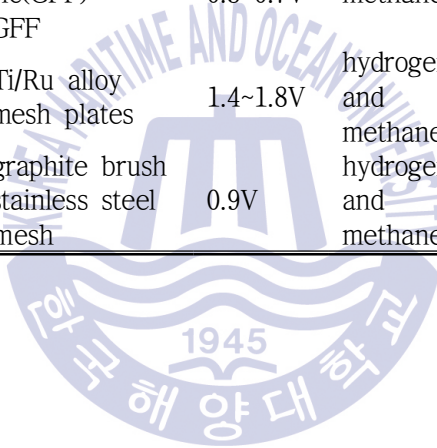


2.3.2 생물전기화학 혐기성소화 연구현황

생물전기화학기술은 재래식 혐기성 소화조의 단점을 보완할 수 있는 친환경 기술로 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다. 미생물연료전지 연구를 기반으로 하여 2005년도에 수소 미생물전해전지가 개발된 후, 생물전기화학 혐기성 소화는 하폐수 처리와 바이오가스를 생산할 수 있는 대체 에너지 기술로서 초기 연구가 시작되었다. 생물전기화학기술은 단당류 및 초산 등의 단일유기물 뿐만 아니라 다당류나 셀룰로스 등의 복합 유기물 또한 기질로서 이용하여 바이오가스를 생산할 수 있게 한다. 그러나, 생물전기화학 혐기성 소화조의 경우 반응조 내부에 전극을 추가적으로 설치하기 위하여 필요한 비용과 운전하는 과정에 전기에너지가 필요하다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 생물전기화학 혐기성 소화조의 유기물 제거율 및 바이오가스 생산에 대한 성능 개선하는 방법에 대한 연구가 이루어져야 한다. 현재까지 진행된 다양한 생물전기화학 기술 연구 결과들을 <Table 2.4>에 정리하였다. 지금까지 실험실 규모의 실험으로 진행된 생물전기화학 혐기성소화조는 대부분 높은 성능을 가진 것으로 알려지고 있으나, 아직까지 상용화 단계에 이르지 못하는 상황이다. 생물전기화학기술에서 가장 중요한 인자는 전극과 외부전원을 통한 전압인가방법이다. 또한, 생물전기화학기술을 실용화하기 위해서는 전기전도성과 내구성이 높은 전극 물질을 개발 및 최적화된 전압인가방법을 통해서 생물전기화학 혐기성 소화의 효율을 높여야 한다.

Table 2.4 Electrode materials used, voltage applied and the main product of various MECs

Configuration	Electrode	Voltage	Product	Reference
Single-chamber	A: Carbon felt C: stainless steel	0-1.4V	methane	Moreno R., 2016
Two-chamber	A: Graphite felt C: SHE	0.5V	Hydrogen	Chen Y., 2016
Single-chamber	A: graphite fiber fabric(GFF) C: GFF	0.3-0.7V	methane	Feng Q., 2016
Two-chamber	A: Ti/Ru alloy C: mesh plates	1.4~1.8V	hydrogen and methane	Guo, X.S., 2013
Single-chamber	A: graphite brush C: stainless steel mesh	0.9V	hydrogen and methane	Geoffrey, K.R., 2010



2.2.3 생물전기화학반응에 미치는 환경인자

1) 전극

생물전기화학 혐기성 소화조에 설치하는 산화전극이 갖춰야 하는 요건들은 다음과 같다(Song et al., 2011; Logan et al., 2006). i) 높은 전기전도성을 가지며, ii) 전극 표면이 생물친화도를 지닌 소재로 이루어져 부착미생물의 성장을 방해하지 않으며, iii) 많은 개체수의 미생물종이 부착·성장할 수 있는 큰 비표면적의 다공성 구조를 가지며, iv) 화학적 또는 생물학적 반응으로 부터 안정하고, v) 쉽게 조형이 가능하며, vi) 재료의 비용이 저렴해야해야 한다(Pham et al., 2009; Watanabe, 2008).

환원전극은 산화전극에서 생성된 전자, 이산화탄소 및 수소이온을 통해서 수소나 메탄가스를 생성하는 반응을 일으킨다. 환원반응이 효율적으로 일어나기 위해서는 전자의 이동이 원활하고, 반응이 일어날 수 있는 비표면적이 넓으며, 표면의 반응에 의해서 부식이 일어나지 않는 내구성을 가져야 한다. 탄소기반의 다양한 재료들이 환원전극이 요구하는 요건을 지녔다. Carbon paper, carbon plate, carbon cloth, graphite rod graphite granule, reticulated vitrified carbon(RVC), Carbon nano tube(CNT) 등의 물질들이 환원전극재료로 널리 사용되어왔다(Song et al., 2010).

2) 전위차

생물전기화학 혐기성 소화조 반응에서 가장 중요한 영향을 미치는 인자중 하나는 산화전극과 환원전극의 전위차이다. 생물전기화학 혐기성 소화조에서 산화전극은 표면에서 부착 성장하는 미생물로부터 전자를 공급받는 전자수용체의 역할을 한다. 양성자와 이산화탄소는 환원전극으로 이동하여 수소가스나 메탄가스로 환원된다. 전압을 인가했을 때, 산화전극과 환원전극 사이의 전위차에 따라 전극에서 일어나는 생물전기화학 반응은 다른 양상을 보인다. 전위차가 낮을 때 생물전기화학 반응은 일어나지 않지만, 전위차가 높은 경우는 물이 전기분해 될 수 있다. Fig. 2.3에서는 인가전압에 따른 바이오가스의 구성비를 나타낸다. 인가전압이 0.5-0.9V 었을 때, 수소 가스 발생량이 높았으며, 인가전압이 0.3-0.4V 일때는 메탄가스 발생량이 높은 것을 알수 있다(Wang et al., 2009). 또한, 메탄생성 반응에 필요한 최소 전위차는 0.21V(vs. NHE)로 알려져 있다(Logan et al., 2006).

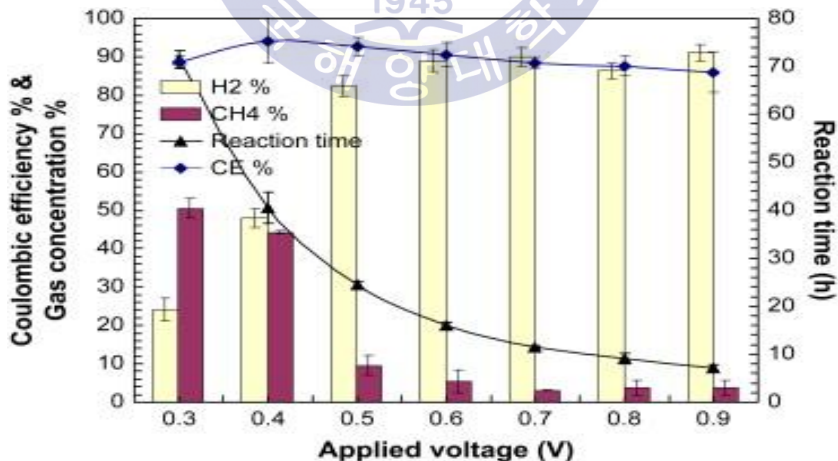


Fig. 2.3 Coulombic efficiency, biogas concentrations (H₂ and CH₄) and time needed for one full cycle as a function of different applied voltages (Wang et

al., 2009).

3) 전극의 배치

생물전기화학 혐기성 소화조은 재래식 혐기성 소화조와 달리 내부에 전극 및 고정용 거치대를 설치한다. 그러나, 전극의 배치는 내부의 교반 속도에 영향을 미친다. 전극이 들어가는 배치 방법에 따라서 교반용 블레이드가 들어가는 형태도 달라진다. 보편적으로 사용하는 내부 전극 배치 방법은 i) 방사형, ii) 고리형, iii) 나선형 등이 있다. 이 중 나선형 방식으로 설치하였을 때, 전극으로 방해되는 유체의 흐름을 최소화 할 수 있는 것으로 알려져있다(Song et al., 2016)

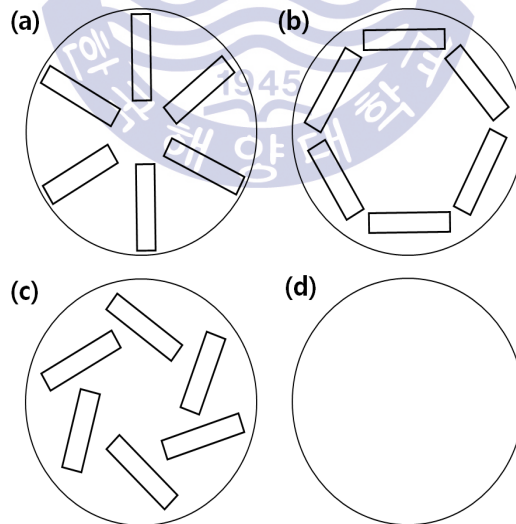


Fig. 2.4 Schematic diagram of electrode arrangement modes a) Radial type, b) Annular type, c) Helical type, d) Control

생물전기화학 혐기성 소화조 내의 하폐수의 성상 및 반응조의 크기에 따라 최적화된 배치 방법이 달라질 수 있으므로 조건들을 반영한 후 결정하여야 한다.

4) 전극의 거리

생물전기화학 혐기성 소화조에 설치된 산화전극과 환원전극의 거리는 환원능에 직접적인 영향을 미치는 인자 중 하나이다. 산화전극에서 생성되는 대부분의 전자는 도선을 통해서 환원전극으로 전달된다. 양성자와 이산화탄소의 경우 산화-환원 전극의 거리가 가까울수록 전달이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다.



제 3 장 실험 재료 및 방법

3.1 실험 장치



3.1.1 생물전기화학 혐기성 소화조

본 연구에서는 아크릴수지로 제작된 두 개의 원통형(직경 24cm, 유효부피 12L 및 10L)의 완전혼합반응조를 생물전기화학 혐기성 소화조(Bioelectrochemical anaerobic digestion, BEAD)로 사용하였다. BEAD 반응조는 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조에 설치하여 운전하는 동안 온도를 일정하게 유지하였다. 생물전기화학 혐기성 소화조의 상부덮개에는 가스배출 밸브와 가스시료 채취구, 하수슬러지 투입구를 설치하였고 중앙에는 교반 블레이드 축에 연결된 전기 모터를 설치하였다. 전기모터를 80rpm으로 회전시켜 BEAD 반응조의 교반이 원활하게 이루어지게 하였다. BEAD 반응조의 성능을 평가하기 위해 바이오가스를 포집할 수 있는 수위변위식 가스포집기를 설치하였다. 가스포집기 내부에는 pH2 이하로 고정시켜둔 포화염수를 충전하여 바이오가스의 용해를 방지

하였다.

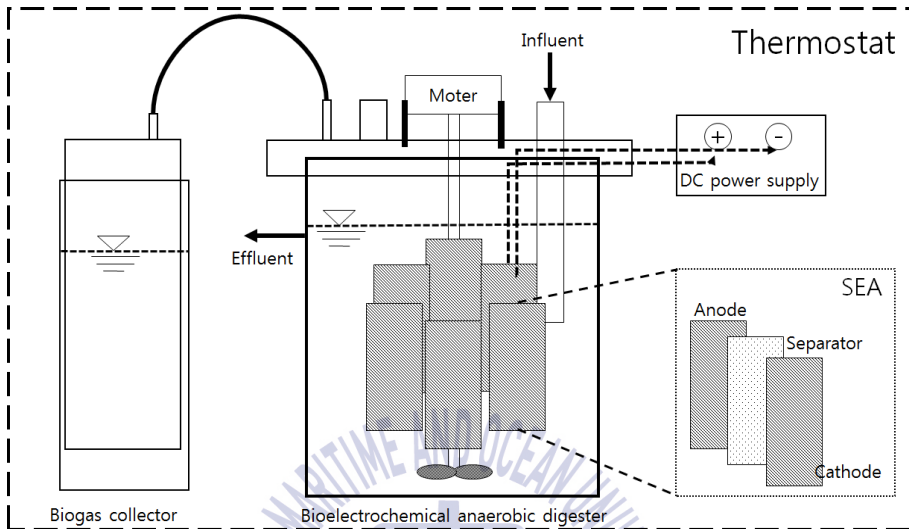


Fig. 3.1 Schematic diagram of a lab scale methane BEAD process

3.1.2 전극의 제작과 설치

본 연구에서 사용한 산화전극과 환원전극은 흑연섬유직물(Graphite fiber fabric, GFF, Samjung C&G Co., Korea)에 니켈을 전기영동법(30V, 30min)으로 전착시켜 제작하였다. 이때 전극제작에 사용한 GFF를 작업전극으로 하였으며, 기준전극으로는 스텐리스망을 사용하였다 (Kim et al., 2012). 전기영동에 사용된 전해질은 염화니켈(Sigma-Aldrich Co. USA) 0.25g을 1L의 증류수에 용해시켜서 준비하였다. 전착시킨 GFF를 건조시킨 뒤 표면에 팽창흑연(Exfoliated graphite, EG, Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)과 다중벽탄소나노튜브(Multiwall carbon nanotube, MWCNT, Carbon Nano-material Technology Co., Ltd., Korea)와 결합제를 0.5:1.0:1.0로 혼합하여 만든 반죽을 스크린 프린팅하였다. 이때 콜타르피치와 니켈을 이용하여 제조한 전도성 물질을 결합제로 사용하였다 (Feng & Song, 2016). 완성된 6세트의 전극은 산화전극, 분리막으로 사용한 폴리프로필렌 부직포 그리고 환원전극을 순서대로 적층하여 전극-분리막 일체형 장치(Separator and electrode assembly, SEA, 6cm×24cm, 144cm² 및 8cm×20cm, 160cm²)로 만들었다. 이때 생물전기화학 혐기성 소화조 내부에 설치한 SEA는 교반이 용이하도록 나선형으로 배치하였다. SEA의 산화전극과 환원전극은 도선을 이용하여 외부직류전원 공급장치(OPM series, ODA Technologies Co. Ltd, Inchoen, Korea)에 병렬로 연결함으로써 전극의 전위를 조절할 수 있도록 하였다.

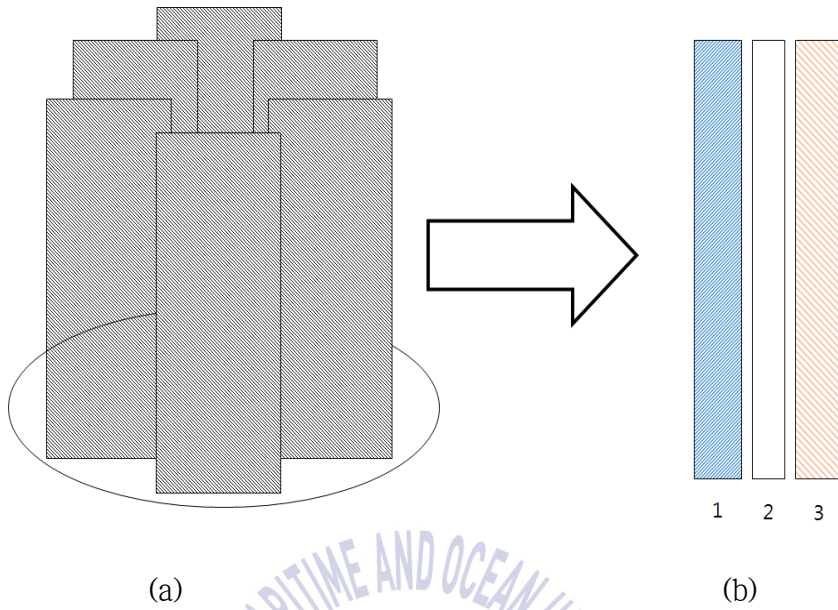
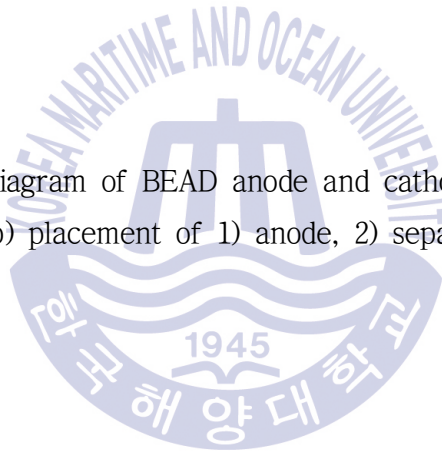


Fig. 3.2 Schematic diagram of BEAD anode and cathode: a) separator and electrode assembly, b) placement of 1) anode, 2) separator, and 3) cathode



3.2 식종슬러지 및 하수슬러지

초기운전을 위하여 B 광역시 S 하수종말처리장에서 채취한 혐기성소화슬러지를 1mm체로 체거름한 뒤 소화조 전체 부피에 충전하여 식종슬러지로 사용하였다. 유입하수 슬러지의 경우 B 광역시 Y환경사업소와 N 하수종말처리장에서 채취한 폐활성 슬러지를 사용하였으며, 시료의 변성을 막기위해서 4℃에서 소화조 주입직전까지 냉장보관하였다. 식종슬러지와 하수슬러지의 pH, 알카리도, TCOD 그리고 VS 등의 성상은 Table3.1과 같다.

Table 3.1 Characteristics of feed and seed sludge

Characteristics	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	VS (mg/L)	TCOD (mg/L)
Y sewage Sludge	6.16±0.04	1,735±180.93	46,376±104.07	74,667±89.71
N sewage sludge	5.87±0.06	1,179±139.47	22,635±1,240	39,094±1,915
Seed Sludge	7.35	5,621	12,290	18,181

3.2.1 하수슬러지의 혐기성 생분해도 실험

3.2.1.1 실험 준비

폐활성 슬러지가 가지는 잠재적인 바이오가스 발생량과 생분해가능한 유기물질의 분율을 확인하기 위해서 회분식 혐기성 생분해도 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 회분식 반응조는 아크릴 수지를 이용하여 만들었으며, 유효부피는 1L였다. 회분식 반응조의 상부 덮개에는 가스 배출구와 슬러지 투입구 그리고 바이오가스 정상 분석용 가스 배출구를 설치하였다. 반응조로부터 발생된 바이오가스 량을 측정하기 위하여 포화염수를 채운 가스포집기를 사용하였다. 가스 포집기는 아크릴 수지로 만들었으며, 내부에 포화염수를 채워 바이오가스의 용해를 막았다. 교반을 위해 반응조 내부에 5cm 길이의 교반자를 넣고, 반응조 하부에 설치한 자석교반기를 이용하여 회전시켰다.

3.2.1.2 운전방법

대조구와 실험구의 총 2대의 회분식 반응조를 준비하였다. 대조구에는 식종 슬러지를 50% 충전하여 운전하였으며, 실험구에는 식종슬러지 50%와 폐활성 슬러지 50%를 채워서 운전 하였다. 실험은 바이오가스의 발생이 멈출 때 까지 진행하였다.

3.2.1.3 분석방법

회분식 반응조의 최종 누적 바이오가스량을 평가하기 위해서 Modified Gompertz equation을 사용하였다(Lay et al., 1997).

$$P = P_u * \exp(- \exp[\frac{R_m * e}{P_u}(\lambda - t) + 1]) \quad (3.1)$$

여기서, P는 회분식 반응조로부터 발생한 누적메탄발생량이다. P_u 는 최종 누적 메탄생성량(mL CH₄ /L)이며, R_m 는 최대 메탄 생성율(mL CH₄ /L.d) 그리고 λ 는 순응기(days)이다. 위의 식(3.1)의 인자들은 Matlab (R2010b, Mathworks)의 curve fitting tool box를 이용하여 추정하였다.

3.3 운전조건

초기운전을 위하여 체거름한 식중슬러지를 BEAD 반응조 유효부피에 완전히 채우고 유입슬러지 투입구를 통하여 질소가스를 20분간 주입하여 내부 공기를 제거하였다. BEAD 반응조는 항온조에 설치하여 35±2℃로 내부 온도를 유지하였다. 산화전극과 환원전극의 경우 외부전원공급장치(OPM series, ODA Technologies Co. Ltd, Inchoen, Korea)에 병렬로 연결하여 전극의 전위를 조절할 수 있도록 하였다.

생물전기화학 혐기성소화조의 성능에 대한 전극충진율을 평가하기 위한 연구에서는 산화전극과 환원전극의 전위차를 0.7V로 유지하고, HRT는 40일에서 초기운전을 시작하였으며, 소화조의 상태변수들이 안정화되었을 때 HRT 10일까지 유량을 증가시켜 유기물부하율을 배가하는 방법으로 운전하였다. 운전 80일경 인가전압을 0.5V로 변경하여 운전 113일까지 약 3 HRT 이상의 기간 동안

운전하여 성능을 인가전압 0.7V에서와 비교하였다. 이후 140일까지 전극충진율의 영향을 평가하기 위하여 SEA 3세트의 회로를 개방하여 운전하였으며, 140일부터 157일까지는 대조구로 사용하기 위하여 모든 전극의 회로를 개방한 뒤 소화조를 운전하였다. SEA 6세트에 모두 전압을 인가한 경우 전극 충전률(Electrode packing ratio, EPR)은 $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ 이었으며, 산화전극 및 환원전극의 크기는 864cm^2 이었다. 또한, SEA 3조에 전압을 인가한 경우는 전극 충전율이 $3.6\text{m}^2/\text{m}^3$ 이었으며, 산화전극 및 환원전극의 크기는 432cm^2 이었다.

생물전기화학 혐기성소화조의 성능에 대한 전압인가방법의 영향을 평가하기 위한 연구에서 전극충진율은 $9.6\text{m}^2/\text{m}^3$, 산화전극과 환원전극의 전위차는 0.5V, HRT는 20일에서 초기 운전을 시작하였으며, 10일 이후에 HRT 10일 조건으로 변경하여 31일 동안 운전하였다. 소화조의 상태변수들이 안정화되고 난 후 3세트의 SEA에는 0.5V를 나머지 3세트의 SEA에 0.3V를 인가하는 2전압 인가법으로 50여 일 동안 운전하였으며, 이후 각 2세트의 SEA에 0.7V, 0.5V, 0.3V 씩 인가하는 3전압 인가법으로 생물전기화학 혐기성 소화조를 운전하여 성능과 상태변수들을 모니터링하였다. 이후 생물전기화학 혐기성소화조의 HRT를 20일로 조정하고 전체 전극의 SEA에 직류전압 대신에 교류전압을 0.5 V 인가하였으며, 소화조의 상태변수들과 성능을 평가하였다.

3.4 분석과 계산

3.4.1 BEAD 반응조 성능 평가

생물전기화학 혐기성소화조를 운전하는 동안 소화상태를 관찰하고, 성능을 평가하기 위하여 유출슬러지의 pH와 알카리도를 1일 1회 pH 미터(Orion Model 370)와 Standards Methods (2005)에 따라 측정하였다. 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. VFAs의 성상은 생물전기화학 혐기성 소화조의 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(6ft×1/8 “ SS)이 장착된 GC(Series 580, GawMac Instrument Co., PA, USA)를 이용하여 1일 1회 분석하였다. 메탄생성량은 아래 식(3.1)을 이용하여 표준상태(standard temperature and pressure, STP)로 전환하였다 (Woo et al., 2010).

$$V_{CH_4}(at\ STP\ mL) = V_{CH_4}(at\ T,\ mL) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (3.2)$$

여기서, T는 생물전기화학 혐기성소화조의 운전온도(°C)이며, W는 운전온도에서의 포화수증기압(mmHg)이다.

3.4.2 BEAD 반응조 에너지효율 평가

생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극과 환원전극 사이의 외부회로에 흐르는 전류는 디지털멀티미터(Digital mutimeter, DMM, keithley 2700, Keithley Instruments Inc., Ohio, USA)를 이용하여 관측하였으며, 전류밀도는 관측전류를 생물전기화학 혐기성소화조의 유효용적으로 나누어 계산하였다(식 3.2).

$$I_v = A(t)/m^3 \quad (3.3)$$

생물전기화학 혐기성소화조의 에너지효율은 아래 식(3.3)에서 보는 바와 같이 발생한 메탄가스가 함유한 에너지량을 생물전기화학 혐기성소화조에서 제거된 유기물이 함유한 에너지량과 공급된 전기에너지 량의 합으로 나누어 계산하였다 (Feng et al., 2016).

$$\eta_T(\%) = \frac{W_{CH_4}}{W_E + W_S} \times 100 \quad (3.4)$$

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($\Delta G_{CH_4} = -818 kJ/mol$)으로부터 계산하였으며, $W_E(=C \times E_{APP})$ 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($\Delta G_S = -2870 kJ/mol$)이다.

3.4.3 BEAD 반응조 내부 전극의 전기화학적 특성 평가

전기화학임피던스분광(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 실험은 주파수 $0.1\sim 10^5$ Hz의 범위에서 스캔속도를 0.0001 V/S 로 설정하여 수행하였다. EIS 실험을 위해서 작업전극과 대전극의 경우 생물전기화학 혐기성 소화조의 유입슬러지 투입구와 가까운 SEA의 산화전극과 환원전극을 각각 이용하였으며, Ag/AgCl 전극을 표준전극으로 사용하였다. EIS 실험결과는 Nyquist 그래프로 나타내었으며, Randle 형 등가회로모델을 이용하여 곡선적합하여 액체의 오염저항(R_s)과 활성화에너지와 관련이 있는 전자전달저항(R_{ct})을 계산하였다.

3.4.4 파이로시퀀싱을 이용한 미생물군집의 분석

생물전기화학 혐기성소화조가 정상상태일 때 부유 슬러지시료를 채취한 뒤 아래의 절차에 따라 미생물 군집을 분석하고 비교하였다.

3.4.4.1 DNA 추출 및 PCR 증폭

생물전기화학 혐기성소화조에서 채취한 부유슬러지의 metagenomic DNA를 추출하기 위하여 MO BIO Power Soil DNA Kit를 사용하였다. 실험절차는 Kit protocol에 따라 수행하였다. 추출된 DNA는 0.8% TAE 아가로스 젤(15 ul per lane)에서 전기영동법으로 확인하였다. 대조구 시료의 forward primer (GAGTTTGA TCMTGGCTCAG)와 reverse primer(WTTACCGCGGCTGCT GG)를 사용하여 16S rRNA 유전자의 500bp DNA fragment를 증폭하였다. DNA 증폭은 initial denaturation(95°C 2분)을 한 후, denaturation(95°C, 30초), annealing (55°C, 30초), elongation (72°C, 30초), extension (72°C, 5분)을 25회 반복하였다. 증폭한 PCR 산물

을 1개의 PCR 튜브에 모으고 ethidium bromide를 함유한 아가로스 젤을 이용하여 시각화하였으며, DNA gel extraction kit을 이용하여 정제하였다.

3.4.4.2 미생물군집의 파이로시퀀싱 분석

부유 슬러지 시료의 미생물군집에 대한 profile은 16S rRNA gene-based 파이로시퀀싱으로 분석하였다. 16S rRNA gene은 454 GS FLX Junior Sequencing System (Roche, Branford, CT, USA)을 사용하여 metagenomic DNA로부터 증폭하였으며, 이전연구에 따라 amplification, construction of the sequencing library, sequencing, bioinformatic analyses를 수행하였다(Chun et al., 2010; Kim et al., 2012). High quality sequendces는 고유 바코드에 의해 시료들을 배정하였다. Raw sequence read는 origin에서 분리하여 평가점수 <25 또는 >300bp를 가지고 있는 read는 제거하고, 최소 길이 200bp만 선정하였다. 시퀀스는 SILVA 정렬법 (Pruesse et al., 2007)에 의거하여 정렬하였고, OTUs(operational taxonomic unit s)로 군집화하였다. 변차 레벨 0.10까지 도달한 OTUs는 소프트웨어 패키지 MO THUR 1.15.0을 사용하여 선택해 희박곡선, 일정한 범위의 풍부도(Ace), 풍요도 (Chao), Shannon 다양성, Simpson 다양성 지수 및 Good's coverage를 분석했다 (Schloss et al., 2009; Wang et al., 2013). 데이터의 키메라 체크 및 분류 할당은 EzTaxon database(<http://eztaxon-e.ezbiocloud.net/>)를 통해 획득했다. Mothur program 및 OTUs에서 97% 유사성과 SILVA 랜덤 계산에서 80% 신뢰수준을 보이는 통계학상 데이터 및 미생물군집 분류를 CL community software를 통해 일치하지 않는 데이터 번호 및 클러스터 분석을 표준화시키기 위해 대입하였다 (Chunlab, Inc., Seoul, Republic of Korea) (Feng et al., 2016).

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 하수슬러지의 혐기성 생분해도

4.1.1 실험 결과

본 연구에서 기질로 사용한 N 하수종말처리장에서 채취한 하수슬러지를 대상으로 혐기성생분해도 실험을 수행하였다. 생분해도 실험을 진행한 직후 발생한 바이오가스에서는 이산화탄소가 주성분이었으며, 메탄함량은 낮았다(Fig. 4.1). 누적메탄발생량은 운전 13일 이후부터 큰 폭으로 증가하였으나, 운전 25일부터 감소하기 시작하였으며 운전 32일 이후부터 바이오가스는 발생은 거의 관측되지 않았다. 대조구의 경우 운전 이틀째 까지만 발생한 누적 메탄발생량의 경우 6.4 mL CH₄/L이었다. 누적메탄발생량은 수정 Gompertz 식으로 해석한 결과 N 하수종말처리장 슬러지의 최종메탄발생량은 2,129 mL CH₄/L이었으며, 최대메탄 발생속도 및 지체기는 각각 mL CH₄/L.d 및 15.3일이었다(Table 4.1). 또한, 최종

메탄수율은 177.3 mL CH₄/g COD 이며, 반응이 끝난 실험구 내부 슬러지의 VS 농도는 7,940mg/L 였으며, VS제거율은 49.9%로 나타났다(Table 4.2). 이결과는 N 하수종말처리장에서 채취한 하수슬러지의 생분해속도가 느리며, 생분해가능한 유기물질의 비율이 대단히 낮다는 것을 의미한다.

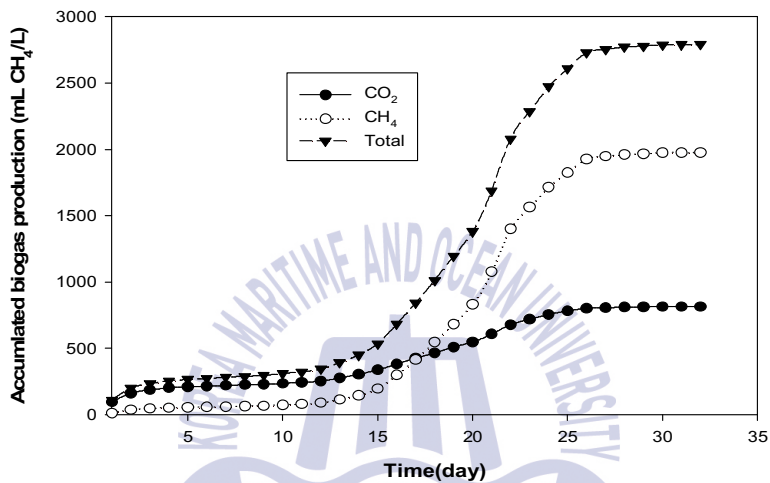


Fig. 4.1 Cumulative methane production of N sewage sludge in anaerobic biodegradability test

Table 4.1 Biochemical methane potential of N sewage sludge

	Methane
Ultimate methane production (P_u) (mL CH ₄ /L)	2,129.0±112.0
Maximum methane production rate(R_m) (mL CH ₄ /L.d)	210.5±26.2
Lag phase time(λ) (days)	15.3±0.6
Methane yield(mL/g COD)	177.3

Table 4.2 VS concentration and VS removal of N sewage sludge in BMP TEST

	Feed sludge	Effluent sludge
VS concentration (mg/L)	15,860	7,940
VS removal(%)	-	49.9
COD concentration (mg/L)	25,177	13,171

4.2 전극면적에 따른 BEAD 반응조의 성능 평가

4.2.1 초기운전 및 전극 충전율에 따른 메탄발생

본 연구에서 생물전기화학 혐기성 소화조의 인가전압을 0.7V로 유지한 뒤 HRT를 40일, 20일로 점차 줄여나가는 방법으로 유입유량을 증가시키면서 초기운전을 실시하였다. 초기운전 직후 비메탄발생량과 메탄함량은 5일 이내에 각각 190.15 mL/L.d, 69.8%로 안정한 값을 유지하였다. 운전 13일에 HRT를 20일로 변경한 후 유기물 부하율이 증가로 인해 비메탄발생율은 약 527.8mL/L.d까지 급격히 증가하였다. 그러나, 35일 경 유입슬러지의 VS 농도가 1.26 g/L로 감소하였고, 비메탄가스발생량은 정상상태에서 297.6mL/L.d로 감소하였다. 바이오가스의 메탄함량은 약 70.5%로서 HRT 40일에서와 큰 차이가 없었다. 운전 51일 경 HRT를 10일로 변경하여 유기물 부하율을 증가시켰을 때, 정상상태의 비메탄발생율은 약 521.5 mL/L.d, 바이오가스의 메탄함량은 약 70.8%로서 HRT 20일의 경우와 큰 차이가 없었다.

초기 운전 이후, 운전 80일부터 인가전압을 0.5V로 조정된 뒤 운전하였다. 이때 정상상태에서의 비메탄발생량은 561.9 mL/L/d로 약간 증가하였으나 바이오가스의 메탄함량은 69.4%로서 0.7V를 인가한 경우보다 약 1.5% 정도 감소하였다. 이것은 메탄발생에 대해 전극반응보다 부유 혐기성미생물의 기여도가 커졌다는 것을 의미한다. 생물전기화학 혐기성소화조에서 메탄생성에 대한 부유미생물의 이러한 역할은 중간 직접 전자전달(Direct interspecies electron transfer) 현상으로 설명할 수 있다. 위의 결과는 0.7V를 인가한 경우보다 0.5V를 인가한 경우 부유 혐기성미생물의 중간 직접 전자전달 활성이 향상되었음을

의미한다. 이것은 부유 혐기성미생물의 중간 직접 전자전달 활성이 전극전위에 의해서 영향받기 때문이다. 운전 113일부터는 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능에 대한 전극 충전율의 영향을 연구하기 위하여 전극충진율 $3.6\text{m}^2/\text{m}^3$ 에서 140일까지 운전을 하였다. 이때 비메탄발생율은 408.2 mL/L/d 로 감소하였으며, 바이오가스의 메탄함량도 약 68.1%로 약간 감소하였다. 비메탄발생율은 유기물 부하율에 크게 의존하기 때문에 비메탄발생율이 감소한 것이 이 기간 동안 감소한 유기물부하율에 기인한다고도 볼 수 있다(Song et al.,2016). 그러나, 비메탄발생율의 감소가 바이오가스의 메탄함량 감소와 동시에 나타난 것은 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 중간 직접 전자전달에 의한 메탄발생기여도가 상대적으로 더욱 감소하였기 때문임을 의미한다(Feng et al.,2016). 이결과는 생물전기화학 혐기성 소화조에 충전한 전극의 충전율이 소화조의 성능에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 운전 140일부터는 생물전기화학 혐기성 소화조에 설치한 SEA의 전압인가회로를 차단하여, 대조구의 운전을 시작하였다. 대조구에서 운전 10여일 경과 이후 메탄가스발생량이 10.2 mL/L.d 로 급격히 감소하고 바이오가스의 메탄함량이 약 43.6% 까지 감소하였다. 이결과는 10일의 짧은 HRT에서는 부유혐기성미생물 들의 유실이 빠르게 진행되고 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적활성을 지닌 미생물들의 역할이 감소하여, 소화조 내부의 혐기성미생물들 간의 균형이 깨졌음을 나타낸다. 따라서, 모든 SEA의 전극회로를 개방한 상태에서 혐기성소화조를 HRT 10일로 운전하는 것은 불가능하다는 것을 알 수 있다. 재래식 혐기성소화조의 경우에 필요한 최소 HRT는 20일이라고 알려지고 있다 (Song et al., 2004). 따라서, 재래식 혐기성분해반응에 의한 동일한 하수슬러지의 혐기성소화효율을 평가하기 위해서 운전 158일부터 HRT를 20일로 조정하여 반응조를 운전하였다. 이후 17일 동안 비메탄발생량은 100mL/L.d 이하 메탄함량 또한 50%이하로 불안정하였으나, 그 후 9여일동안 급격히 증가하였다가 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 안정화 기간동안 축적된 유기물에 대한 반응으로 판단된다. 안정된 후의 정상상태에서 비메탄발생량은 105.6mL/L/d , 메탄함량은 67.2%로 나타났다. 이결과는 생물전기화학 반응에 의해 축적된 슬러지의 가수분해반응이 사라졌기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나, 가능성 있는 다른 이유들 중의 한가지는 비메탄발생량과 달리 메탄함량이

크게 감소하지 않은 것은 안정화기간동안 반응조에 넣어주었던 중탄산나트륨이 반응조의 상태변수를 변화시켜 pH가 급격히 증가하였고, 그로 인해서 용해된 이산화탄소의 분율이 증가하였기 때문으로도 볼 수 있다(Song et al., 2016; Cheng et al.,2009; Villano et al.,2010)



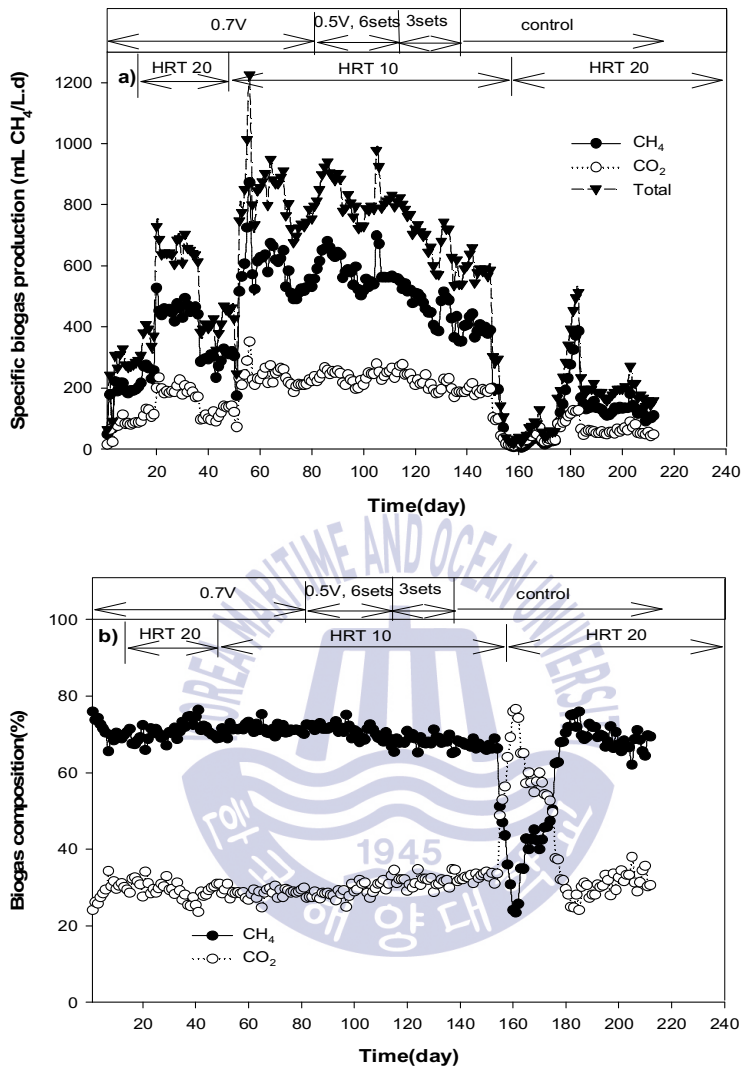


Fig. 4.2 (a) Biogas production and (b) composition in the bioelectrochemical anaerobic digester

Table 4.3 Specific methane production and methane content in biogas

EPR(m ² /m ³)	7.2	7.2	3.6	control	control
Applied Voltage(V)	0.7	0.5	0.5	-	-
HRT(days)	10	10	10	10	20
MPR(mL/L.d)	521.5±9.3	561.9±1.6	408.2±27.2	10.2	111.88±9.4
MC(%)	70.8±0.2	69.4±0.8	68.1±0.3	43.6	67.7±0.9

(MPR: methane production rate, MC: methane content)



4.2.2 소화조 상태변수(pH, 알카리도, VFAs)

인가전압 0.7V에서 HRT 40일로 초기운전을 시작한 이후 pH는 약 7.33에서 유지하였으며, 알카리도는 6,169 mg/L as CaCO₃이었다 (Fig.4.3). 운전 13일 경 HRT를 20일로 변경하였을 때 pH는 약간 감소하여 7.28 내외의 값으로 유지되었다. 그러나, 알카리도는 유입슬러지의 높은 VS 농도에 따라 유기물부하율이 높았던 36일까지는 7,169 mg/L as CaCO₃까지 증가하였으나 평균 6,128 mg/L as CaCO₃로서 HRT 40일에서와 큰 차이가 없었다. 운전 51일 HRT를 10일로 변경하였을 때 pH 7.06로 감소하였으며, 알카리도는 3,774 mg/L as CaCO₃까지 지속적으로 감소하였다.

초기운전 이후, 운전 81일 경부터 114일까지 인가전압을 0.5V로 조정 한 후에 pH는 7.17까지 약간 증가하였으며, 알카리도 값도 4,386 mg/L as CaCO₃로 증가하였다. 알카리도는 질소성 유기물의 분해에 의해 생성되는 암모니아와 황산염 환원반응, 메탄생성반응에 의하여 증가하며, VFAs의 축적에 의하여 감소한다 (Feng et al., 2016; Rader & Logan., 2010). 전극 충전률 7.2 m²/m³일 때, 메탄 발생량과 바이오가스 메탄함량 결과는 이 기간 동안 부유미생물의 활성이 증가하였음을 보여주었다. 이 것은 유기질소화합물의 분해에 부유미생물의 중간 직접 전자전달 반응 활성이 크게 기여한다는 것을 보여주는 결과이다. 운전 114일부터는 SEA 3세트의 회로를 개방하여 EPR을 3.6 m²/m³로 조건을 변경하였다. 이때 pH 및 알카리도는 각각 7.05 및 3,648 mg/L as CaCO₃로 감소하였다. 메탄발생량과 바이오가스메탄 함량의 감소 결과는 전극충진율의 감소로 전기적으로 활성을 가진 미생물의 중간전자 직접전달 반응의 기여도가 감소하였기 때문으로 평가하였다. 그러나, pH 및 알카리도 값이 동시에 감소한 것은 질소성 유기물의 분해를 담당하는 부유 혐기성미생물의 활성이 동시에 감소하였기 때문으로 해석될 수도 있다. 운전 140일부터 모든 SEA의 회로를 개방하고 재래식 혐기성소화조와 같이 운전하였을 때 메탄발생량과 바이오가스메탄 함량 결과에서와 같이 운전 10여일 후에 pH 와 알카리도는 각각 6.66 및 3,074mg/L as

CaCO₃로 크게 감소하였다. 이러한 pH 및 알카리도의 감소는 유기산의 축적량이 크게 증가하였기 때문이다. 이것은 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물이 감소한 상태에서 성장속도가 느린 초산이용 메탄생성균의 유실에 기인한 것으로 평가된다. 이후 운전 158일부터 HRT를 20일로 변경하였다. pH와 알카리도가 지속적으로 감소하여 불안정하였으나, 투입 슬러지에 중탄산 나트륨을 첨가하여 상태변수를 유지할 수 있도록 하였다. 그 영향으로 반응조가 정상적으로 운전되는 175일째부터 pH는 9일 동안 7.34까지 증가하였으며, 알카리도의 감소폭이 줄어들었다. 이후 pH와 알카리도는 정상상태에서 각각 7.08, 3,748mg/L as CaCO₃ 로 나타났다.

초기운전에서 인가전압 0.7V로 운전하였을 때 TVFAs의 농도는 900-1,060mg COD/L로서 큰 차이가 없었다 (Fig.4.4). 그러나, 인가전압을 0.5V로 조정하였을 때 850-950mg COD/L로서 감소하였다. 인가전압 0.5V에서 SEA 6세트에 전압을 인가한 경우 VFA는 초산과 개미산으로 구성되었으며, 초산은 78.7%, 포믹산은 21.4%로 초산의 비율이 매우 높았다. 문헌에서는 생물전기화학 혐기성소화조에 서 하수슬러지를 처리하였을 때 개미산, 초산, 프로피온산과 같은 저급유기산이 주요성분이라고 보고하고 있다(Song et al., 2016; kim et al. 2015). EPR을 3.6 m²/m³으로 변경하고, 전압을 인가하여 운전하였을 때는 초산 51.7%, 개미산 48.3%로서 초산의 비율이 상대적으로 감소하고 개미산의 비율이 증가하였다. 이결과는 전극면적의 감소로 전기적으로 활성을 가진 미생물의 중간 직접 전자전달 반응이 감소한 대신 수소분압이 상대적으로 증가하였기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나, 운전 140일 모든 SEA의 회로를 개방하여 운전한 대조구의 경우 VFAs는 초산 48.5%, 개미산 22.2%, 프로피온산 22.5%, 뷰티르산 6.5% 그리고 카프릭산이 0.29%로 나타났다. 생물전기화학 혐기성 소화조에서 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 중간 직접 전자전달에 의한 유기물의 혐기성분해반응은 수소분압을 낮게 유지시켜 고급지방산의 분해가 촉진되는 것으로 판단되었다(Villano et al., 2011).

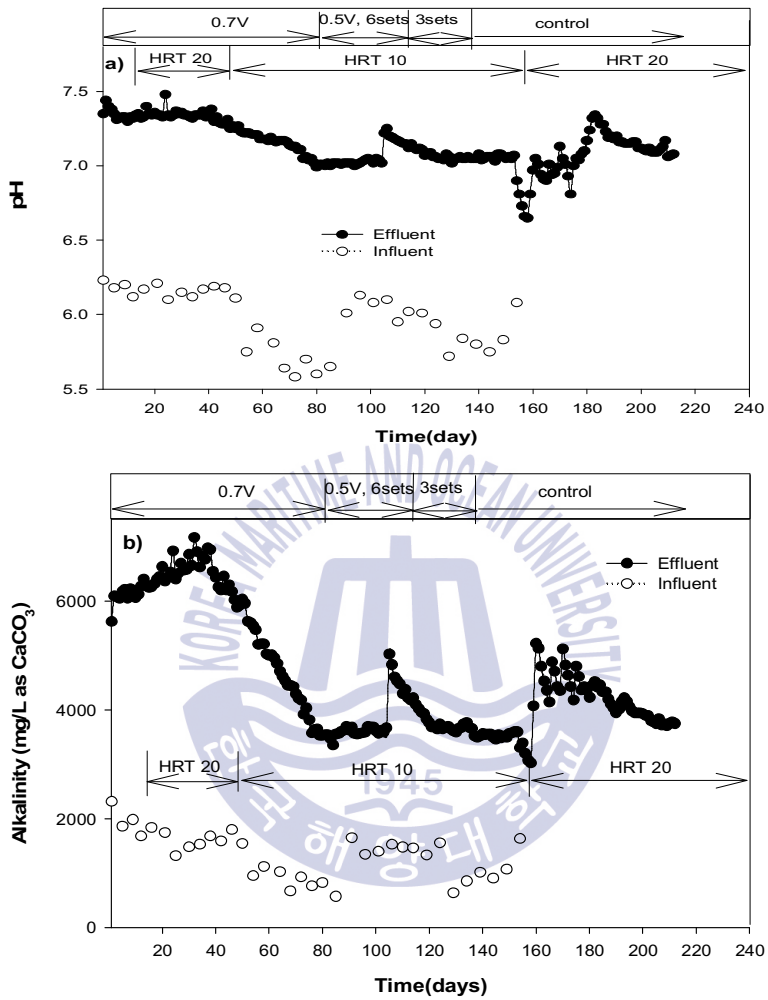


Fig. 4.3 Changes of (a) pH and (b) alkalinity in the bioelectrochemical anaerobic digester

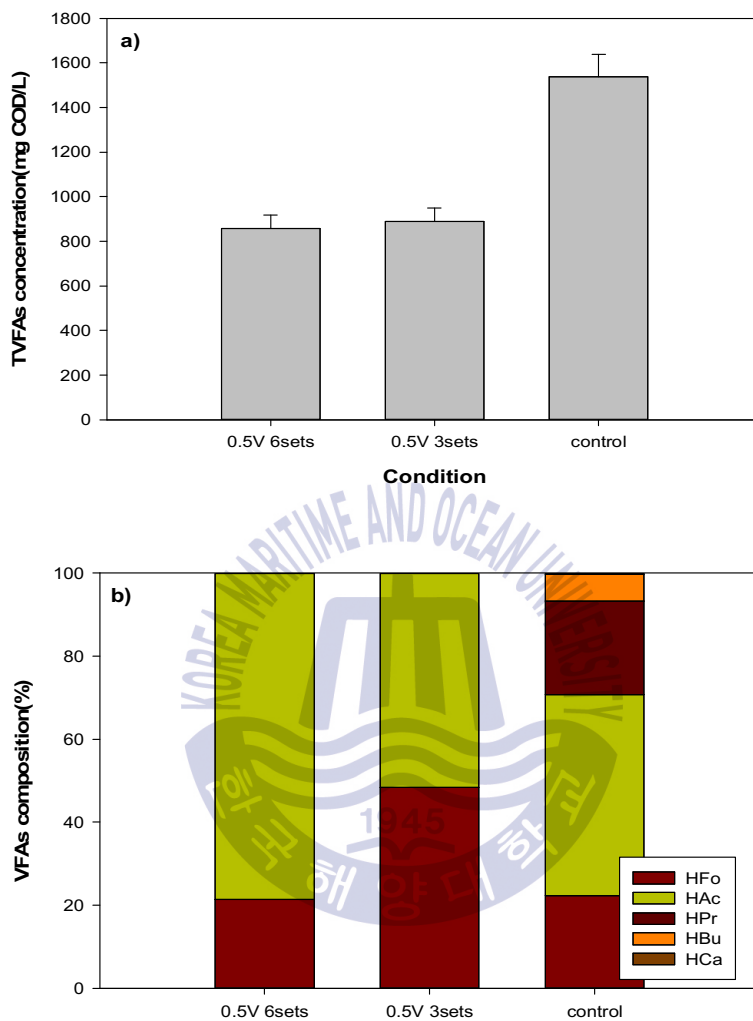
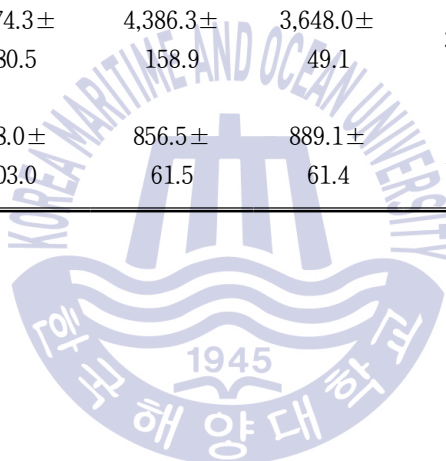


Fig. 4.4 (a) Levels of volatile fatty acids and (b) their compositions in the bioelectrochemical anaerobic digester

Table.4.4 pH, Alkalinity and VFAs concentration according to the electrode packing ratio in the bioelectrochemical anaerobic digester

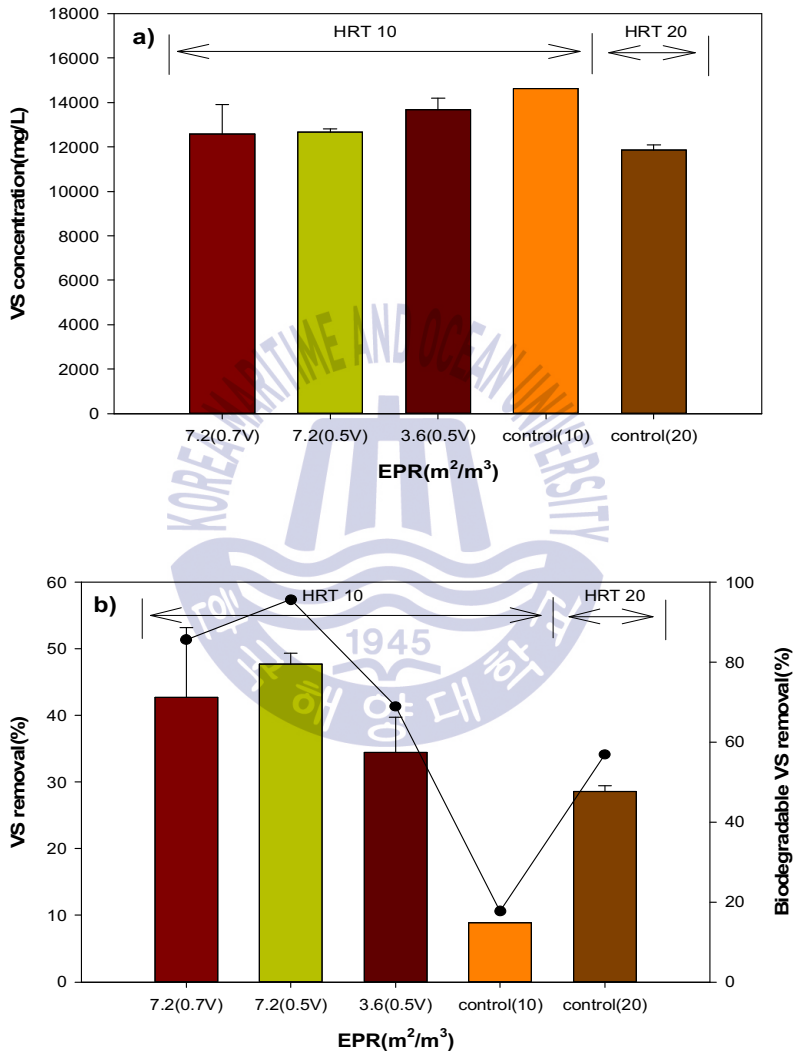
EPR(m ² /m ³)	7.2	7.2	3.6	control	control
Applied Voltage(V)	0.7	0.5	0.5	-	-
HRT(days)	10	10	10	10	20
pH	7.06±0.03	7.17±0.02	7.05±0.00	6.6	7.09±0.01
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	3,774.3±180.5	4,386.3±158.9	3,648.0±49.1	3074.0	3759.7±16.2
VFAs (mg COD/L)	908.0±103.0	856.5±61.5	889.1±61.4	1607.1	1010.8±8.1



4.2.3 유기물제거 및 메탄수율

초기운전이 시작된 이후, 유출수의 VS와 TCOD 농도는 운전 37일 까지 꾸준히 증가하였다. 그러나, 유입슬러지가 특성이 변하여 부하율이 감소한 이후로 유출수의 VS와 TCOD는 감소하다가 0.7V, HRT 10일 조건의 마지막 HRT에서 12,594mg VS/L, 19,445mg COD_r/L로 나타났으며, 이후 안정되기 시작하였다. TCOD의 경우 전극충진율에 따른 영향을 크게 받지 않았으나, 유출수의 VS 농도는 전극충진율이 감소하였을 때 다소 증가하였다. 0.5V의 전압을 6세트의 SEA에 인가하였을 때, VS와 TCOD는 3 HRT동안 크게 변동하지 않았다가 정상 상태에서 12,676mg VS/L, 22,537mg COD/L로 나타났다. 그러나 3세트의 SEA의 전압을 차단하였을 때, VS의 농도가 증가하는 경향을 보였고, 정상 상태에서 13,680mg VS/L이었다. 그리고 모든 SEA의 회로를 개방하였을 때 VS는 14,627mg VS/L 까지 증가하였다. HRT 10일에서 0.7V를 인가한 경우 VS 제거율은 42.7% 였으나 인가전압을 0.5V로 변경하였을 때 47.7%로 증가하였다 (Fig.4.5). 그러나, 인가전압 0.5V에서 SEA 3세트만 폐회로를 구성하여 전극충진율을 3.6m²/m³으로 조정하였을 때 VS 제거율은 약 34.4% 까지 감소하였다. 모든 SEA의 회로를 개방하고 재래식 혐기성소화조의 형태로 운전한 대조구 실험에서는 VS 제거율이 8.84%에 불과하였다. 생물전기화학 혐기성 소화조의 VS 제거율은 전극 충진율과 비례하였다. 산화반응의 경우 전극의 비표면적에 크게 영향을 받는 것으로 판단되었다. 또한, TCOD 제거율 또한 VS제거율과 비슷한 경향을 나타내었다. SEA 6세트에 전압을 인가한 전극 충진율을 7.2m²/m³에서의 메탄수율은 308.7mL CH₄/g COD_r로서 나타났다. 그러나, SEA 3세트의 회로를 개방하여 전극충진율을 3.6m²/m³로 조정한 경우 메탄수율은 315.6 mL CH₄/g COD_r로 약간 증가하였다 (Fig.4.6). 이는 산화반응과 달리 환원반응의 경우 전극 반응보다 전기적으로 활성을 가진 부유미생물의 중간 직접 전자전달 활성에 의한 메탄생성량이 높았기 때문으로 평가할 수 있는 결과이다. SEA 6세트의 회로를 모두 개방한 대조구의 경우 메탄수율은 13.5 mL CH₄/g COD_r로 매우 낮았

다. 재래식 혐기성 소화조의 경우 20일이하의 HRT에서 운전하였을 때, 성능의 감소는 앞에서 언급한 바와 같이 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 부유 미생물의 유실로 인한 것으로 판단된다.



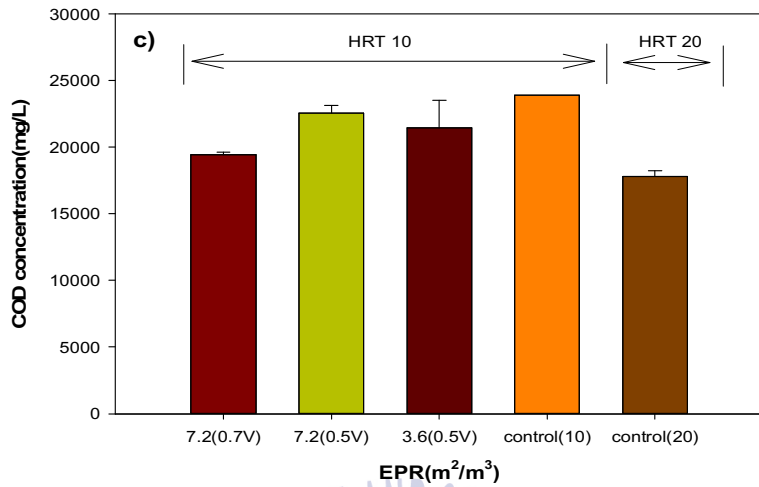


Fig. 4.5 Concentration of (a) VS, (b) VS removal and (c) COD in the bioelectrochemical anaerobic digester

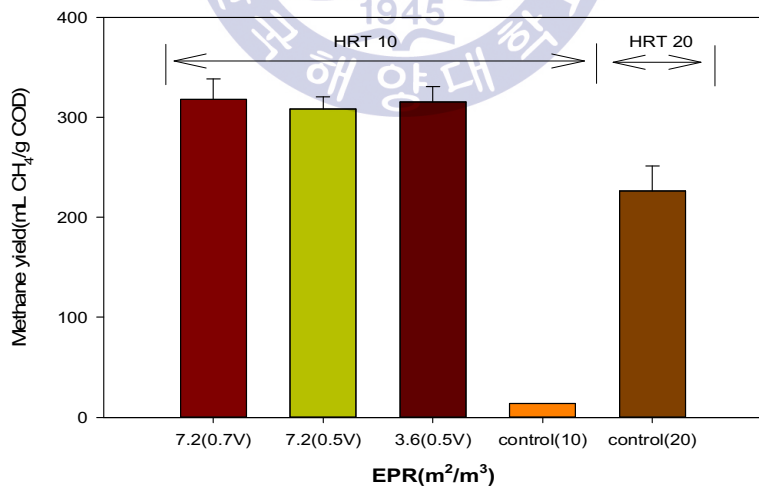
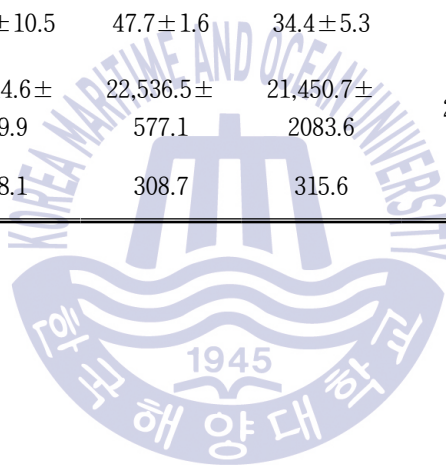


Fig. 4.6 Methane yield in the bioelectrochemical anaerobic digester

Table 4.5 VS, COD and methane yield according to the electrode packing ratio in the bioelectrochemical anaerobic digester

EPR(m ² /m ³)	7.2	7.2	3.6	control	control
Applied Voltage(V)	0.7	0.5	0.5	-	-
HRT(days)	10	10	10	10	20
VS(mg/L)	12,594.4± 1317.2	12,676.2± 149.0	13,680.0± 507.1	14627	11,780± 373.6
VS removal(%)	42.7±10.5	47.7±1.6	34.4±5.3	8.8	28.4±1.2
COD(mg/L)	19,444.6± 189.9	22,536.5± 577.1	21,450.7± 2083.6	23881.9	18,215.8± 303.0
Yield(mL CH ₄ /g COD)	318.1	308.7	315.6	13.5	240.1



4.2.4 산화전극 및 환원전극의 전기화학특성 평가

운전 81일부터 인가전압 0.5V에서 EPR 7.2 m²/m³의 생물전기화학 혐기성 소화조를 운전한 경우 산화전극과 환원전극에 대한 EIS 실험을 실시하여 운전 114일부터 EPR 3.6 m²/m³의 경우와 비교하였다. EPR 7.2 m²/m³의 생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극과 환원전극의 전자전달저항은 각각 4.6Ω 및 3.5Ω 이었다. 그러나, EPR 3.6 m²/m³의 산화전극과 환원전극의 전자전달저항은 각각 25.0Ω 및 28.6Ω으로서 크게 증가하였다. 이 결과는 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물들의 활성이 전극 표면의 미생물 활성과 상관관계가 있음을 의미한다.



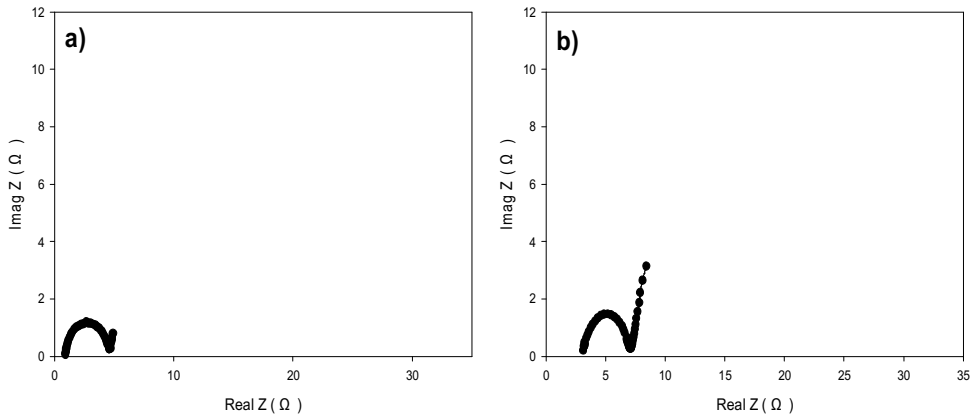


Fig. 4.7 Nyquist plots of EIS results for (a) anode and (b) cathode in bioelectrochemical anaerobic digester at $14.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ of EPR

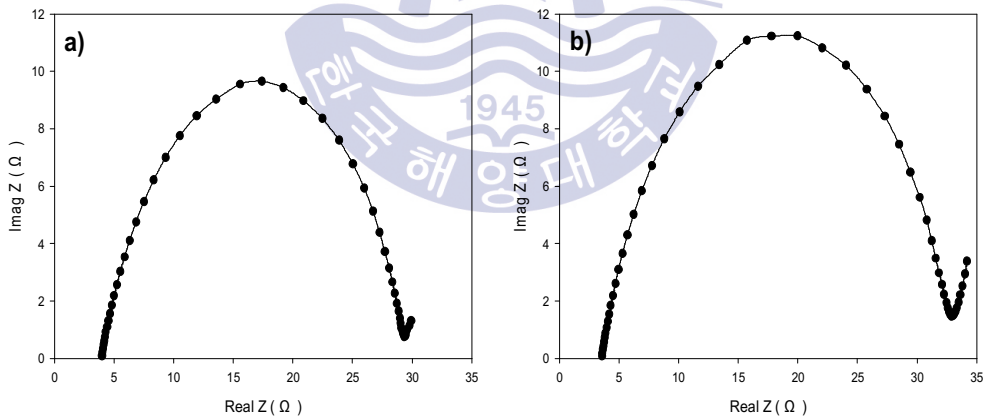


Fig. 4.8 Nyquist plots of EIS results for (a) anode and (b) cathode in bioelectrochemical anaerobic digestion at $7.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ of EPR

4.2.5 전극전위 및 에너지효율

표준상태에서 생물전기화학 혐기성분해반응이 열역학적으로 가능해지기 위한 전위는 산화전극의 경우 -0.486V (vs. Ag/AgCl) 이상이며, 환원전극의 경우 -0.455V (vs. Ag/AgCl) 이하로 알려져 있다. 산화전극의 전위는 충전율에 무관하게 $-0.09\sim-0.1\text{V}$ 였으며, 환원전극의 전위는 $-0.57\sim-0.58\text{V}$ 로서 큰 차이가 없었다. 에너지 효율은 생물전기화학 혐기성소화조에서 공급된 전기에너지와 제거된 유기물질이 함유한 에너지 량의 합에 대한 생성된 메탄이 함유한 에너지량의 비로부터 계산하였다. 전극충진율이 $7.2\text{ m}^2/\text{m}^3$ 인 경우 에너지효율은 62.4%였으나, 전극충진율이 $3.6\text{ m}^2/\text{m}^3$ 인 경우 65.3%로 증가하였다. 대조구의 에너지효율은 58.6%로 생물전기화학 혐기성 소화조에 비해 약 4-7% 감소하였다. 대조구의 경우 전기에너지 소모가 없는 반면, 메탄발생량이 낮아 에너지효율이 상대적으로 떨어진 것으로 판단된다.

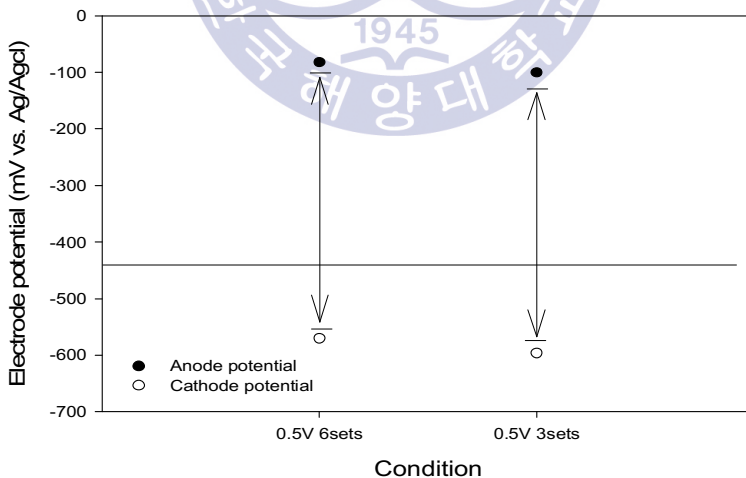


Fig. 4.9 Potentials of anode and cathode in the bioelectrochemical anaerobic digester

Table 4.6 Energy efficiency of the bioelectrochemical anaerobic digester according to EPR ranged from control to 7.2 m²/m³

EPR (m ² /m ³)	W_{CH_4}	W_e	W_s	$W_e + W_s$	$W_e / (W_s + W_e)$	$W_{CH_4} / (W_e + W_s)$
7.2	246.22	68.40	326.50	394.90	17.321	62.35
3.6	178.87	41.93	232.01	273.94	15.307	65.29
Control	49.02	0.00	83.61	83.61	0.000	58.64

4.2.6 미생물군집 분석

인가전압 0.5 및 0.7V에서 전극충진을 7.2 및 3.6 m²/m³ 그리고 대조구조건에서 정상상태의 부유미생물을 구성하는 박테리아 및 고세균을 분석하였다. *Geobacter*의 경우 대표적인 전기적활성을 지닌 미생물 문으로 알려져 있고, *Deltaproteobacteria*의 약 60-70%는 *Geobacter*로 알려져 있다(Zhao et al., 2016). *Deltaproteobacteria*는 모든 조건에서 발견되었으나, 전극충진을 7.2 m²/m³ (0.7V)일 때 2.28%로 비율이 가장 높았으며, 전극충진을 7.2 m²/m³ (0.5V)일 때 1.64%로 감소하였고, 3.6 m²/m³ 일 때 1.23% 그리고 대조구에서 1.39%로 낮게 나타났다. 이것은 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적활성을 지닌 미생물의 비율이 전극충진율에 대한 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능과 관련이 있음을 보여주는 결과이다.

고세균 종중에서 수소기반 메탄생성균인 *Methanobrevibacter smithii*, *Methanobacterium subterraneum* 및 초산과 이산화탄소를 이용하는 메탄생성균

인 *Methanosaeta_uc*, *Methanosaeta concilii* 그리고 아세테이트로부터 수소와 이산화탄소를 생성하는 *Methanobrevibacter acididurans*이 공통적으로 검출되었다 (Balch et al., 1979; Kotelnikova et al., 1998; Pelletier et al., 2007) 그 외에 전극 충진율 7.2 m²/m³에서 수소와 기질이 동시에 존재할 때, 메탄을 생성하는 *Methanomassiliococcus intestinalis* 가 검출 되었으며, *Methanobacterium petrolearium*의 경우 전극충진율 7.2m²/m³, 3.6m²/m³에서 동시에 발견되었다. 생물전기화학 혐기성 소화조는 전기적으로 활성을 지닌 미생물 종에 의한 종간 직접 전자전달 반응으로 인해 재래식 혐기성 소화조보다 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 이는 생물전기화학 혐기성소화조에서 낮은 수소분압이 전기적 활성을 지닌 미생물과 긴밀한 관계에 놓여있다고 판단할 수 있는 근거가 될 수 있다. 대조구에서는 혐기성 조건의 가수분해 중인 *Caldilineaceae_uc_s*, 등의 고세균이 검출되어, 메탄환원반응이 상대적으로 감소하였음을 알 수 있다. 메탄생성균의 전체 비율은 소화조의 성능이 높은 것으로 판단되는 전극 충진율 7.2 m²/m³에서 가장 낮았고, 대조구에서 가장 높았다. 앞선 연구에서 생물전기화학 혐기성 소화조에서 전체 메탄생성균의 비율과 그 성능은 비례하지 않는 것으로 밝혀졌다(Cai et al., 2016). 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능이 재래식 혐기성 소화조에 비해서 우수한 것은 메탄생성균의 개체 수에 상관없이 선택적으로 종간 직접 전자전달을 담당하는 전기적 활성을 지닌 부유 미생물이 성장한 영향으로 판단된다.

고세균의 각 개체에 대한 유사성은 fig. 4.11 과 같다. 전극 충진율 7.2m²/m³였을 때, 약 95%로 높게 나타나, 큰 차이를 보이지 않았으나, 전극 충진율 3.6m²/m³에서, 약 50%로 크게 감소하였다. 그러나, 대조구와는 약 80%로 높은 일치율을 보였다. 이것은 전극충진율이 종간 직접 전자전달을 담당하는 전기적 활성을 지닌 미생물의 성장에 영향을 미치고 이로 인해 메탄생성균의 활성이 달라지기 때문임을 의미한다. 박테리아의 경우 전극 충진율 7.2m²/m³였을 때, 두전압 조건이 약 70%의 높은 일치율을 보였다. 그러나, 전극 충진율 3.6m²/m³에서, 30%로 감소하였고, 대조구의 경우 20%로 가장 낮게 나타났다. 이는 전극 충진율이 3.6m²/m³일 때, 전극의 자기장이 영향을 줄 수 있는 범위가 상대적으

로 감소하여 전기적 활성을 지닌 미생물이 우점 하지 못하였기 때문에 일어난 현상으로 판단되었다.



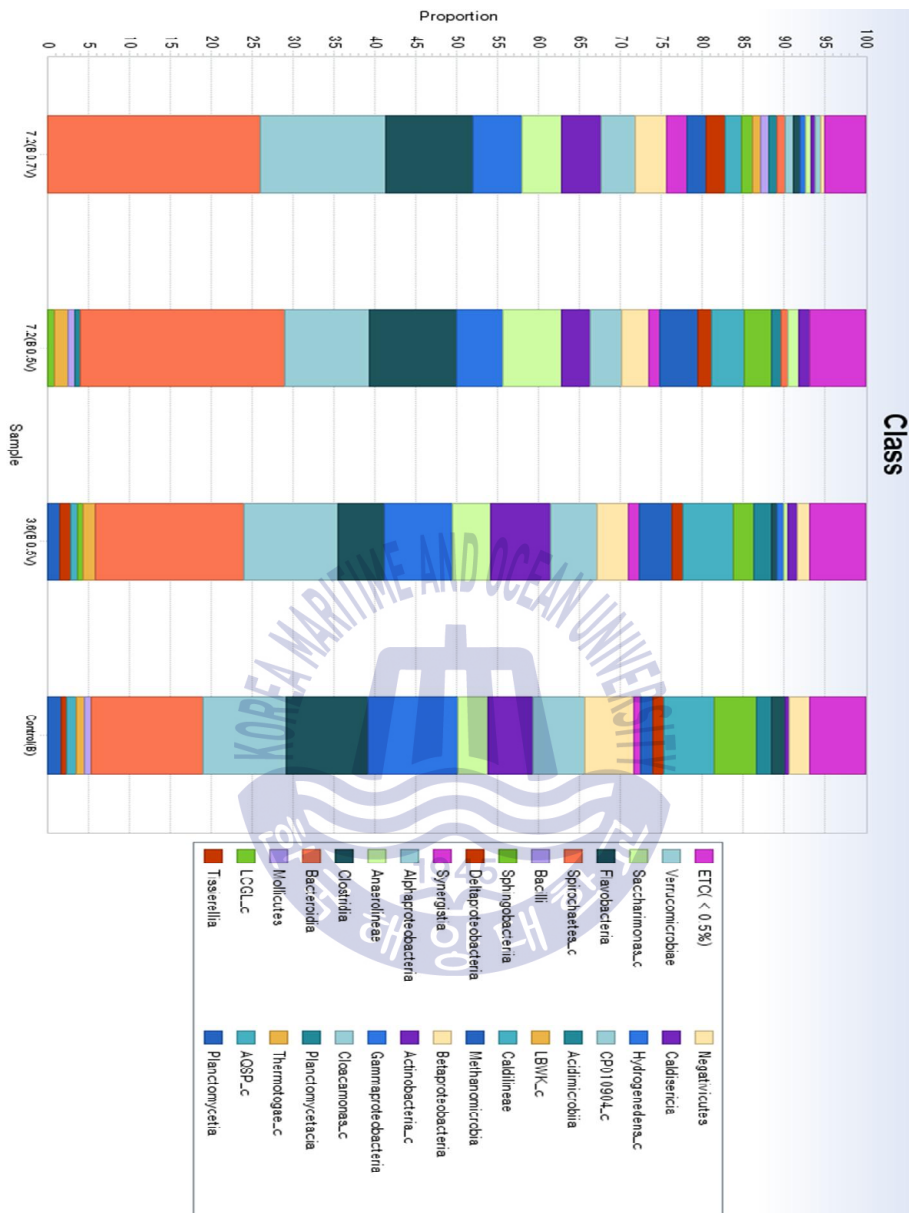


Fig. 4.10 Bacteria compositions of class in different Electrode packing ratio from 7.2m²/m³ to 0m²/m³(control)

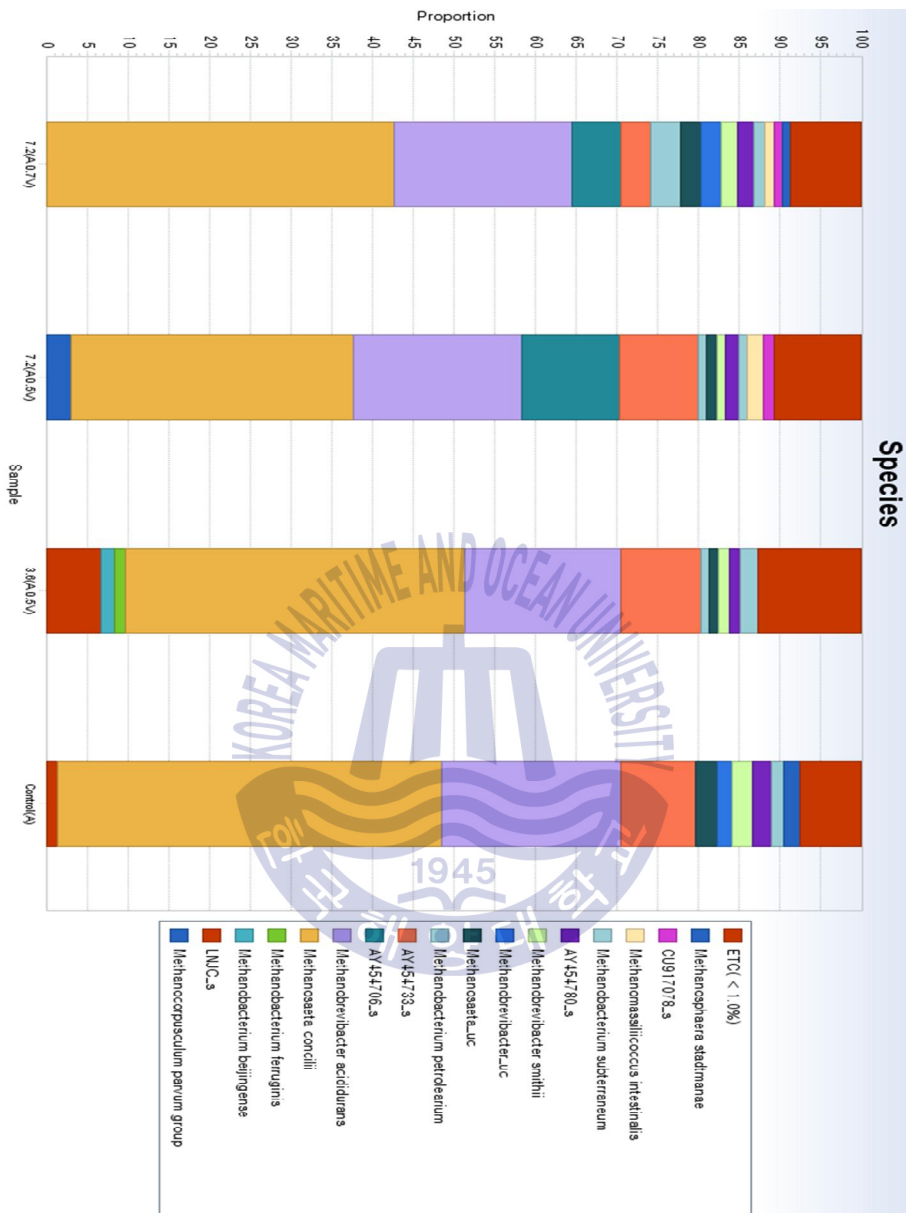


Fig. 4.11 Archaea compositions of species in different Electrode packing ratio from $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ to $0\text{m}^2/\text{m}^3$ (control)

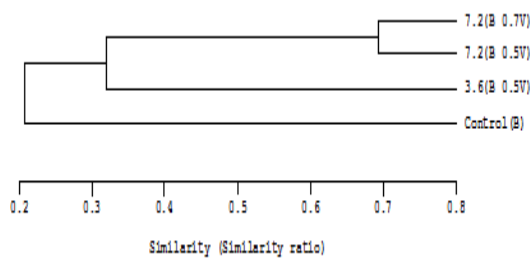


Fig. 4.12 Similarity of bacteria Class in different Electrode packing ratio from $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ to $0\text{m}^2/\text{m}^3$ (control)

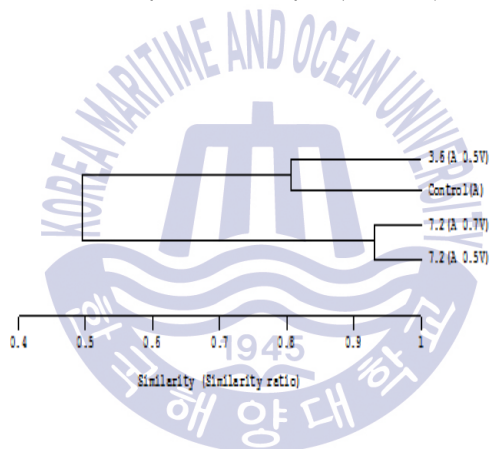


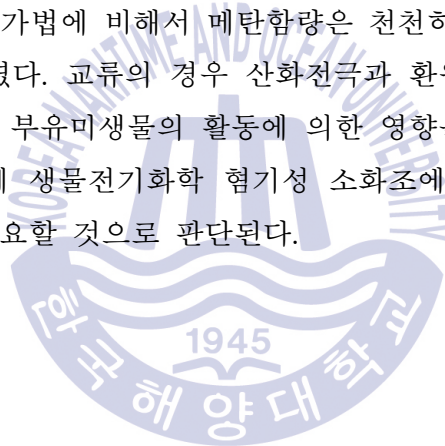
Fig. 4.13 Similarity of archaea species in different Electrode packing ratio from $7.2\text{m}^2/\text{m}^3$ to $0\text{m}^2/\text{m}^3$ (control)

4.3 다전압인가 방법에 따른 BEAD 반응조의 성능 연구

4.3.1 비메탄발생을 및 바이오가스의 메탄함량

생물전기화학 혐기성 소화조에 설치된 6세트의 SEA를 설치하여 전극충진율을 $9.6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 로 유지하고 0.5V의 단일전압을 인가한 뒤 HRT 20일에서 초기운전을 시작하였다. 이때 초기 5일 동안은 바이오가스 발생량이 많지 않았지만 발생한 바이오 가스의 메탄함량은 72.8%로 급격히 증가하였다. 이후 바이오가스 발생량은 운전 일수에 따라 꾸준히 증가하였다. 운전 9일째 HRT를 10일로 조정하였을 때 바이오가스 발생량은 일시적으로 감소하였다가 증가하는 경향을 보였다. 정상상태에서 비메탄발생량은 $654.0 \text{ mL CH}_4/\text{L.d}$ 이었으며, 바이오가스의 메탄함량은 71.6%로 안정한 값을 보였다. 바이오가스의 메탄함량이 HRT 20일에 비하여 약간 감소한 것은 부하율 증가에 따른 부유 혐기성미생물의 활성증가 때문으로 평가된다. 운전 40일경부터 3세트의 SEA에 0.5V 그리고 나머지 3세트의 SEA에 0.3V의 전압을 인가하는 2전압인가법으로 운전하였다. 흥미로운 결과는 바이오가스발생량의 변동폭이 커졌으며, 비메탄발생율은 $367.3 \text{ mL CH}_4/\text{L.d}$ 까지 감소하였다는 점이다. 또한, 바이오가스의 메탄함량은 약간 낮은 67.8%에서 안정한 값을 유지하였다. 생물전기화학 혐기성 소화조에서 메탄을 생성하는 미생물은 부유 혐기성 미생물과 전극에서 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물이라 알려지고 있다(Feng & Song, 2016). 따라서, 전극에 인가전압을 0.5V 및 0.3V로 이원화하면 종의 다양성이 증가하여 소화조의 안정성이 향상될 것으로 예상된다. 그러나, 바이오가스발생량의 변동폭이 커졌다는 것은 소화조의 안정성이 오히려 감소하였다는 것을 의미한다. 비메탄발생율과 바이오가스의 메탄함량이 동시에 감소한 것으로 보아 이결과는 환원전극에서 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 메탄생성반응이 크게 감소하였기 때문으

로 여겨진다. 운전 84일 전압 0.7V, 0.5V 및 0.3V를 SEA 2세트에 각각 인가하는 3전압인가법으로 운전하였다. 이때 정상상태의 비메탄발생량과 바이오가스의 메탄함량은 366.3 mL CH₄/L.d 및 71.3%로 나타났다. 비메탄발생량은 변화가 크지 않았으나, 메탄함량이 증가한 것은 0.7V를 인가한 전극에서 0.3V 및 0.5V와 비교하였을 때, 환원반응에 우세한 전위를 가지기 때문으로 생각 할 수 있다. 인가전압이 증가하면 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적 활성을 지니는 미생물의 활성이 증가하여 메탄함량이 증가하는 것으로 보여진다. 이후 HRT 20일에서 전극에 교류를 인가한 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능 변화를 확인하였다. 교류인가 이후에 비메탄발생량은 약간 증가하는 경향을 보이다가 천천히 감소하였다. 정상상태에서의 비메탄발생량은 65.4mL CH₄/L.d로 나타났다. 그러나, 3전압 인가법에 비해서 메탄함량은 천천히 감소하는 경향으로 나타났다으며, 평균 67.3%였다. 교류의 경우 산화전극과 환원전극의 구분 없으므로 전극표면 반응이 적고, 부유미생물의 활동에 의한 영향을 크게 받을 것으로 판단되었다. 교류인가시에 생물전기화학 혐기성 소화조에 미치는 영향에 대해서는 장기간의 연구가 필요할 것으로 판단된다.



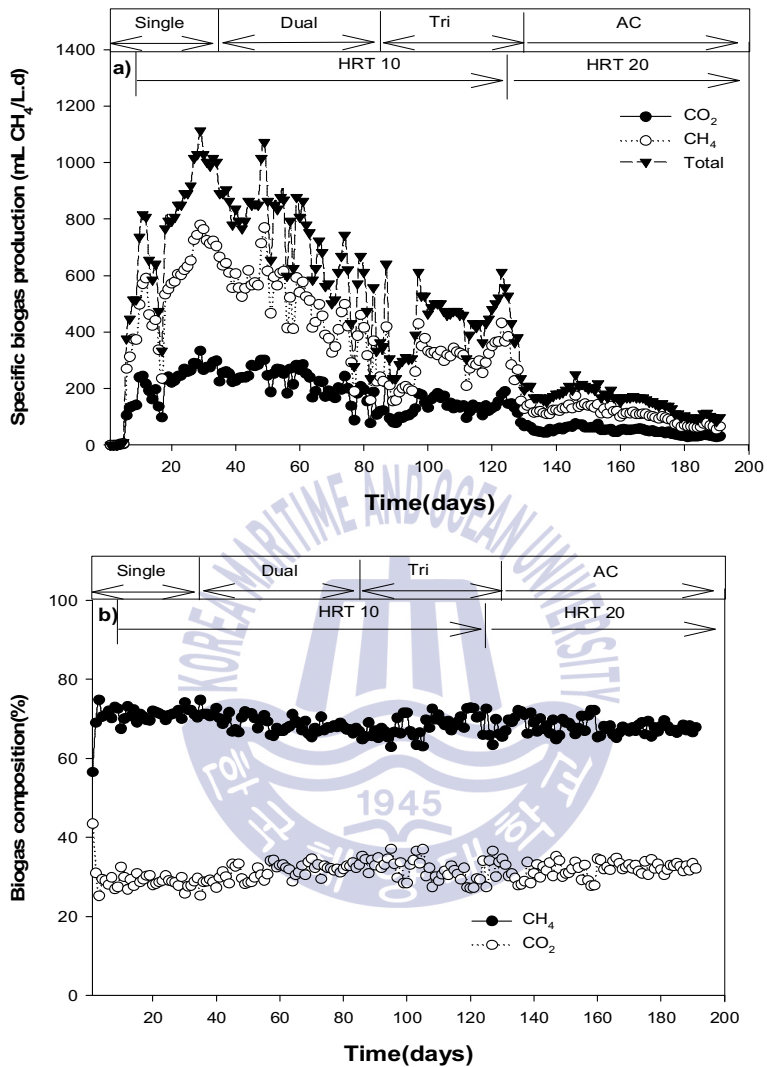


Fig. 4.14 (a) Bioelectrochemical biogas production and (b) biogas composition in the bioelectrochemical anaerobic digester using multi voltage application (0.3-0.7V)

Table 4.7 Specific methane production and methane content during multi-voltage application experiment

	0.5V 6sets (single)	0.3&0.5V 3sets (double)	0.3&0.5&0.7V 2sets(triple)	AC HRT 20
CH ₄ (mL /L.d)	654.0±42.5	367.3±52.2	366.3±11.8	65.4±1.3
Methan (%)	71.6±0.5	67.8±0.1	71.3±1.9	67.3±0.3



4.3.2 생물전기화학 혐기성 소화조의 상태변수(pH, 알카리도, VFAs)

초기운전 이후 pH와 알카리도 값은 유입슬러지의 영향으로 각각 7.43, 6,348 mg/L as CaCO₃로 높았다. 그러나, 운전시간 경과에 따라 지속적으로 감소하였으며 정상상태일 때, 7.05, 3,944 mg/L as CaCO₃였다. 또한, SEA 3세트에 각각 0.5V 및 0.3V를 인가한 2전압 인가법으로 운전한 경우 정상상태의 pH와 알카리도는 7.09, 3,571 mg/L as CaCO₃로 다소 감소하였다. 혐기성소화조에서 알카리도는 질소성 유기물에 의해서 생성되는 암모니아, 황산염환원반응, 초산 및 이산화탄소의 환원에 의한 메탄생성반응 등에 의해서 증가하며, VFAs의 축적에 의해서 감소한다(Kim et al., 2015; Capri & Marais, 1975; Munch & Greenfield, 1998). 0.5V 및 0.3V의 전압을 반씩 인가한 2전압 인가법의 경우 감소한 알카리도는 비메탄발생율의 감소결과와 잘 일치한다. 전압 0.7V, 0.5V 및 0.3V를 SEA 2세트씩 3전압을 인가하였을 때 pH와 알카리도는 7.04 및 2,807 mg/L as CaCO₃로 감소하였다. 그러나, 메탄함량에 있어서 오히려 증가하였다. 이것은 메탄환원반응이 감소하거나, VFAs가 축적되어 알카리도가 감소한 것이 아니며, 유입 폐활성슬러지의 특성에 의한 영향으로 판단된다. HRT 20일에서 교류를 인가했을 때, pH와 알카리도가 7.03 및 3,093 mg/L as CaCO₃로 크게 변동이 없었다. 이는 0.5V 만큼의 교류를 인가했을 때, 반응조의 안정성 유지가 어렵지 않다는 것을 의미한다.

다양한 다전압인가법으로 운전하였을 때 생물전기화학 혐기성소화조의 TVFAs 농도는 600-900mg COD/L로 나타났다. 그중에서 3 전압 인가시 634mg COD/L로 가장 낮았으며, 이는 0.7V를 부분적으로 인가했을 때, 전위에 따른 환원반응이 원활해지기 때문으로 판단된다. VFAs 구성 비율은 대부분 초산과 포믹산으로 이루어져있었으나, 2 전압 인가와 3 전압 인가시에 포믹산이 각각 59.5%, 54.4%로 높았다. 3전압의 경우 프로피온산이 5.5%로 나타나서 1전압 인가방법에 비해서 전기적 활성 미생물의 활동력이 상대적으로 감소하였다고 생각된다. 교류를 인가했을 때, 초산의 비율이 60.6%로 다전압인가방법에 비해서

높게 나타났다. 그러나, 교류인가시 메탄생성량과 메탄의 정상비율이 감소하여 교류에 대한 영향보다 HRT 20일 일 때 감소한 부하율에 따른 영향이 큰 것으로 판단된다.

VFAs/알카리도의 비는 혐기성소화조의 안정성을 평가하는 지표이다. 재래식 혐기성소화조의 경우 VFAs/알카리도 비가 0.1-0.3일 때, 혐기성 소화조가 안정한 상태라고 판단한다(Song et al., 2016; Rader & Logan. 2010). 6세트의 SEA에 전부 0.5V를 인가한 경우 VFAs/알카리도 비는 0.19이었다. 그러나, 0.5V와 0.3V를 3세트씩 나누어 인가하였을 때 0.23으로 약간 증가하였다. 0.3V, 0.5V 및 0.7V를 SEA 2세트 씩 3전압을 인가하였을 때 VFAs/알카리도 비는 0.23이었다. 또한 교류를 인가하였을 때도 VFAs/알카리도 비는 0.28로서 2전압, 3전압인가에 비해서 증가하였으나 범위 안의 값이었다. 이러한 결과는 다전압인가 및 0.5V의 교류 인가 방법이 소화조의 안정성에 큰 영향을 미치지 않음을 의미한다.



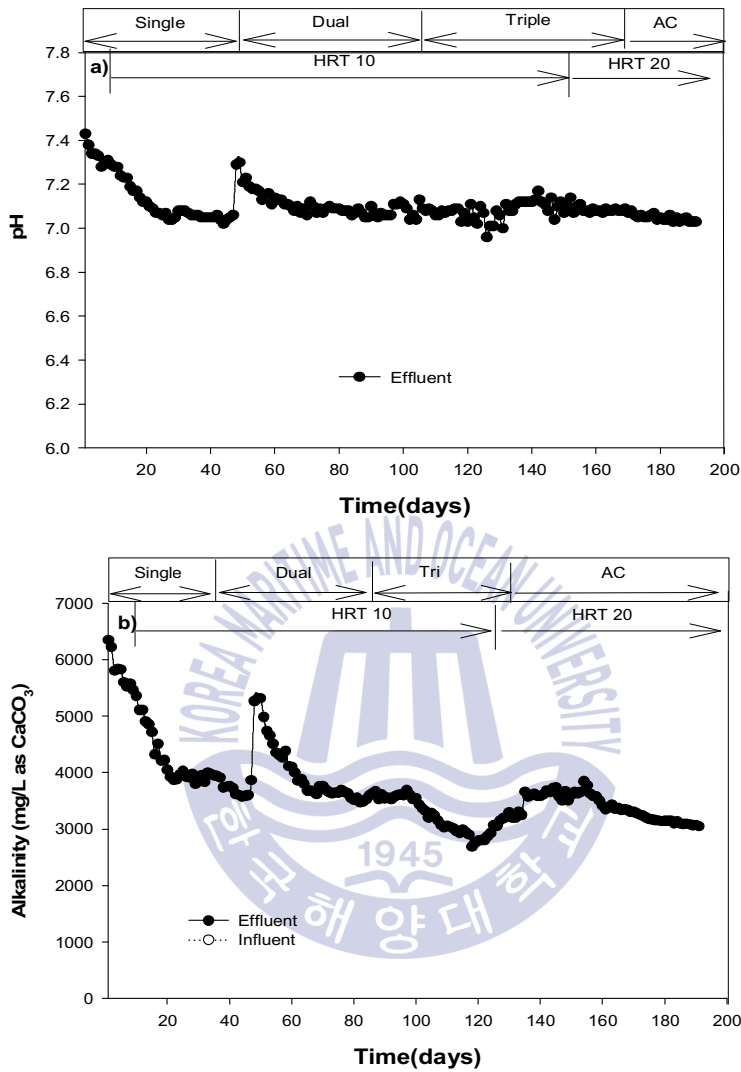


Fig. 4.15 (a) pH and (b) Alkalinity in the bioelectrochemical anaerobic digester using multi voltage application (0.3–0.7V)

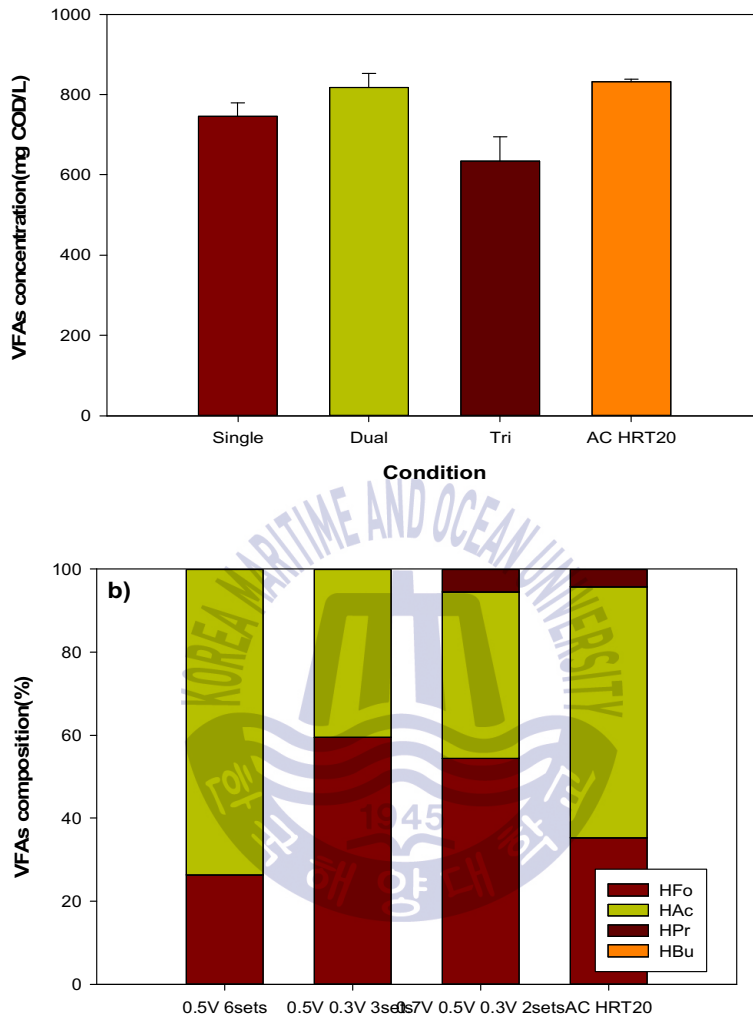


Fig. 4.16 (a) Levels of volatile fatty acids and (b) their composition in the bioelectrochemical digester using multi-voltage application (0.3–0.7V)

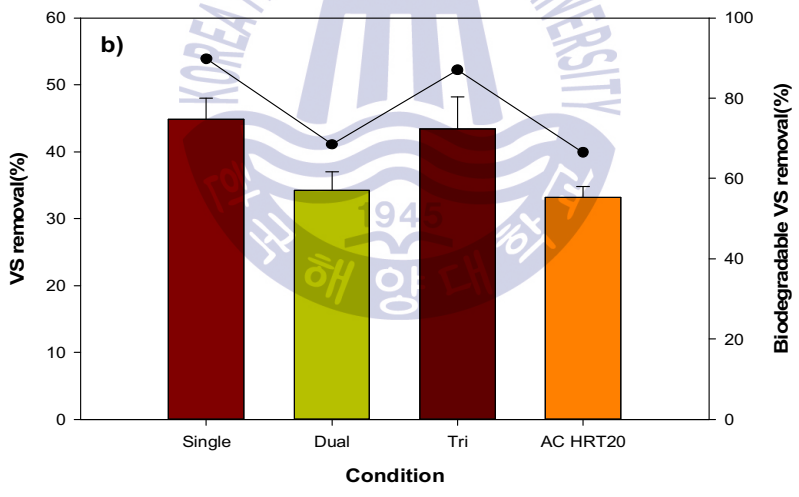
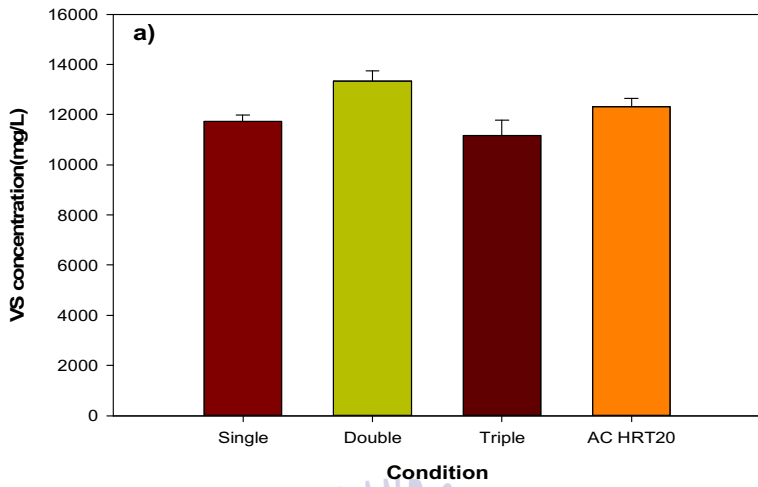
Table 4.8 pH, Alkalinity and VFAs concentration during multi-voltage application experiment

Content	0.5V (Single voltage)	0.3 and 0.5V (dual voltage)	0.3, 0.5 and 0.7V (Tri-voltage)	AC HRT 20days
pH	7.05±0.01	7.09±0.01	7.04±0.02	7.03±0.00
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	3,943.6± 22.2	3,571.3± 53.0	2,807.2± 40.4	3093.2±6.8
VFAs (mg COD/L)	746.0±33.3	817.8±34.1	634.4±60.5	852.2±12.5



4.3.3 유기물제거 및 메탄수율

전체 운전기간동안 유입슬러지의 VS 및 TCOD는 크게 변동하였으나 유출슬러지의 VS 및 TCOD 농도는 비교적 안정하였다(Fig.4.17). 이결과는 생물전기화학 혐기성 소화조가 유입슬러지의 특성변화를 완충할 수 있는 능력이 커다는 것을 의미한다. 그러나, 유기물감량과 메탄수율은 다전압인가방법에 큰 영향을 받았다. 먼저 0.5V 단일 전압을 인가하였을 때 VS 제거율과 메탄수율은 각각 44.8% 및 387.9 mL CH₄/g COD_r이었다. 그러나, 0.5V 및 0.3V의 2전압을 인가하였을 때 VS 제거율과 메탄수율은 35.3% 및 301.3 mL CH₄/g COD_r로 감소하였다(Fig.4.18). 그러나, 2전압 인가시 바이오가스의 메탄함량이 감소한 것은 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 메탄발생량 및 환원전극 표면에서 메탄발생의 비중이 감소하였기 때문으로 해석된다. 따라서, 0.5V 및 0.3V의 2전압을 인가한 경우 메탄수율이 감소한 것도 같은 맥락에서 설명된다. 0.7V, 0.5V 및 0.3V의 3전압을 SEA 2세트씩에 인가한 경우 유기물 감소율과 메탄수율은 43.4% 및 206.8 mL CH₄/g COD_r로 나타났다. 이는 0.7V를 인가한 전극으로 인하여 가수분해율이 증가하였거나, 부유 혐기성미생물의 활성을 감소시켰기 때문으로 볼 수 있다. 이전연구에서는 0.3V를 인가한 경우 HRT 10일에서 메탄 수율이 479 mL CH₄/g COD_r로 높았다. 0.3V와 같은 낮은 단일인가 전압을 인가한 경우 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 이산화탄소 환원반응이 촉진되는 것으로 보인다 (Song et al., 2016). HRT 20일에서 0.5V의 교류를 인가한 경우의 VS 제거율은 31.4%로 감소하였다. 이것은 이전연구에서 긴 HRT 조건에서 유기물 제거율은 증가하는 것으로 알려져 있는 것과는 다른 결과이다(Song et al., 2016). 메탄수율의 경우 182.3 mL CH₄/g COD_r로 앞선 전극 충전율에 대한 연구에서 대조구의 메탄수율 226.6 mL CH₄/g COD_r 보다 감소하였다. 이는 0.5V의 교류를 인가하였을 때, 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 메탄발생반응의 활성이 크게 감소하였기 때문으로 해석된다..



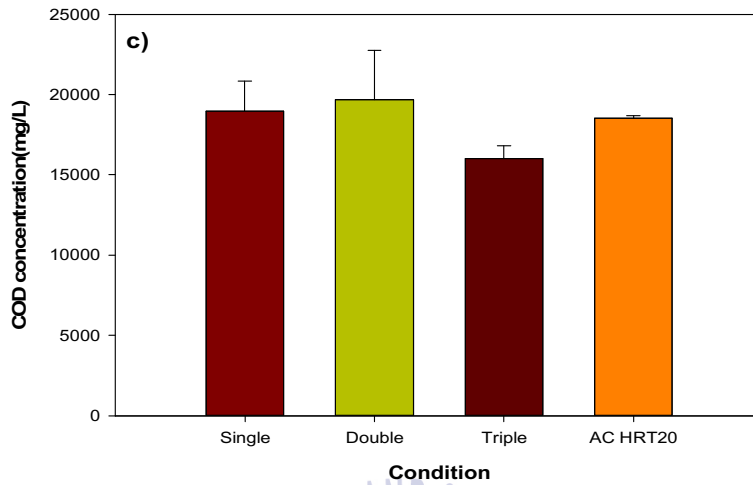


Fig. 4.17 Concentration of (a) VS, (b) VS removal(%) and (c) COD in the bioelectrochemical anaerobic digester during multi-voltage application experiment

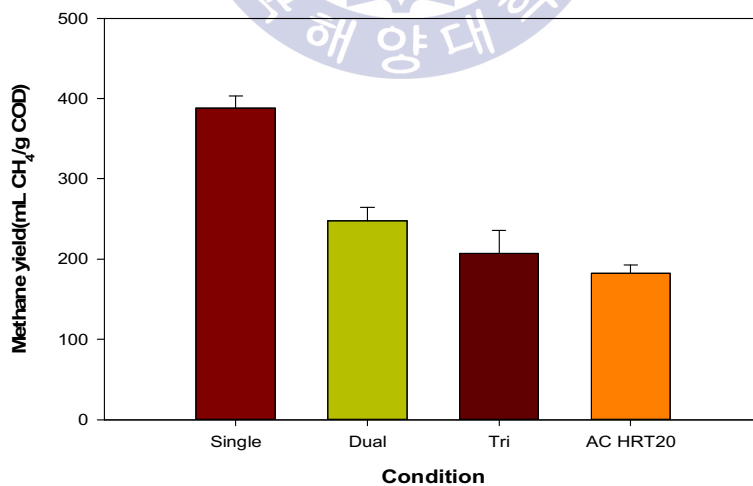
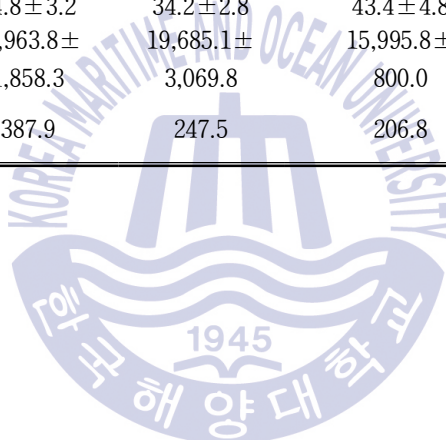


Fig. 4.18 Methane yield in the bioelectrochemical anaerobic digester during

multi-voltage application experiment

Table 4.9 Concentration and removal efficiency of VS, COD and methane yield during multi-voltage application experiment

Content	Single voltage (0.5V)	Dual voltage (0.3, 0.5V)	Tri-voltage (0.3, 0.5 and 0.7V)	AC HRT 20
VS(mg/L)	11,737.3± 241.8	13,333.3±41 1.0	11,163.3± 617.0	11000±351.4
VS removal(%)	44.8±3.2	34.2±2.8	43.4±4.8	31.4±2.2
COD(mg/L)	18,963.8± 1,858.3	19,685.1± 3,069.8	15,995.8± 800.0	17970±419.1
Yield(mL CH ₄ /g COD)	387.9	247.5	206.8	182.3



4.3.4 산화전극 및 환원전극의 전기화학적 특성

0.5V 단일전압을 SEA 6세트에 인가하였을 때 산화전극과 환원전극의 전자전달에 대한 저항은 각각 3.0Ω , 1.1Ω 로 낮았다. 이것은 0.5V를 인가한 전극에서 메탄을 생성하기 위한 생물전기화학반응이 활발히 진행될 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, 2전압을 인가한 경우 산화전극과 환원전극의 전자전달 저항은 0.5V 전극의 경우 각각 23.8Ω 및 5.0Ω , 그리고 0.3V를 인가한 전극에선 27.2Ω 및 21.3Ω 으로서 0.5V 만을 인가한 경우보다 크게 높았다. 전자전달저항은 전극 표면에서 반응이 일어나기 위해 필요한 활성화에너지를 의미하는 것으로서 전극표면에 부착성장하는 미생물의 촉매효과를 반영하는 값이다. 위의 결과는 SEA 6세트에 0.5V 단일전압을 인가한 경우에 비하여 0.5V 및 0.3V의 2전압을 SEA 3세트씩에 인가한 경우 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 메탄발생이 크게 감소하였음을 나타낸다. 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의한 메탄발생은 전극의 전위 뿐만 아니라 혐기성 소화조의 환경조건, 부유 혐기성미생물의 활성 등에 의해서 복합적으로 영향을 받는 것 같다. 0.3V, 0.5V 및 0.7V 3전압을 SEA 2세트씩에 인가한 경우 0.7V의 전자전달 저항은 산화 및 환원전극에서 각각 23.2Ω , 6.1Ω 이었으며, 0.5V에서는 24.8Ω , 4.65Ω 이었다. 0.3V를 인가한 전극에서는 50.9Ω , 7.5Ω 으로서 더욱 컸다. 3전압인가시에 산화전극의 전자전달 저항은 높았지만, 환원전극의 전자전달 저항은 낮았다. 이는 2전압에 비해서 3전압인가시에 메탄함유율이 높았던 것과 같은 결과이다. 교류를 인가하였을 때, 전자전달 저항은 각각 5.3Ω , 33.9Ω 로 나타났다. 교류전압을 인가할 시, 산화전극과 환원전극에 대해 따로 구분하지 않지만, 기존 반응에서 환원전극으로 쓰였던 전극의 전자전달저항이 증가한 것을 통해 환원반응이 크게 감소한 것으로 판단된다.

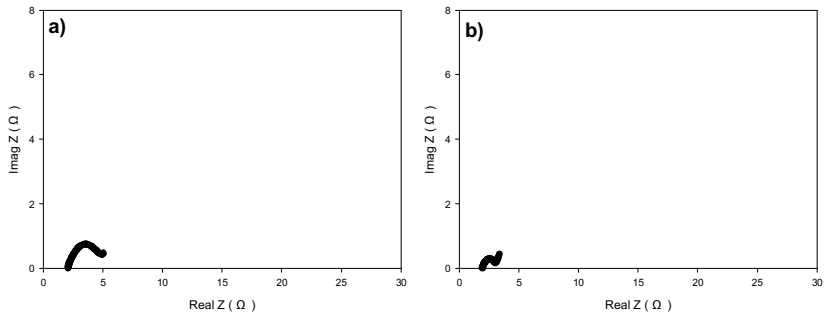


Fig. 4.19 Nyquist plot of EIS results for (a) anode and (b) cathode applied with 0.5V during single voltage application experiment

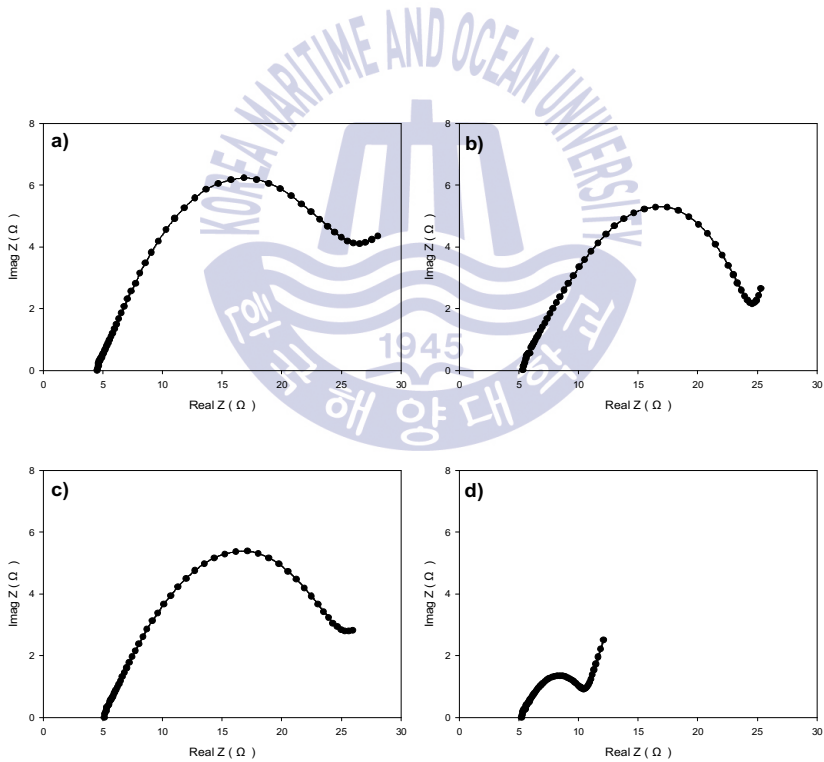


Fig. 4.20 Nyquist plot of EIS results for anodes and cathodes applied with 0.3V (a, b) and 0.5V (c, d) during dual voltage application experiment

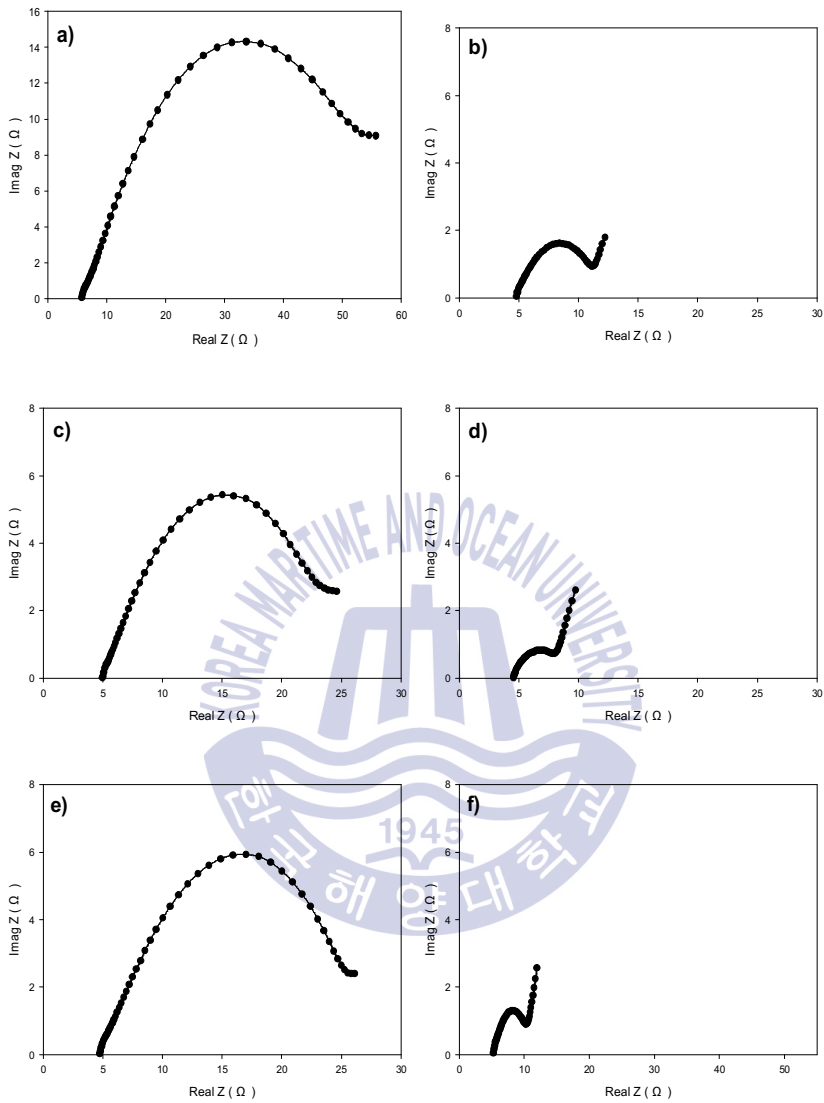


Fig. 4.21 Nyquist plots of EIS results for anodes and cathodes applied with 0.3V (a, b), 0.5V (c, d), and 0.7V (e, f) during tri-voltage application experiment

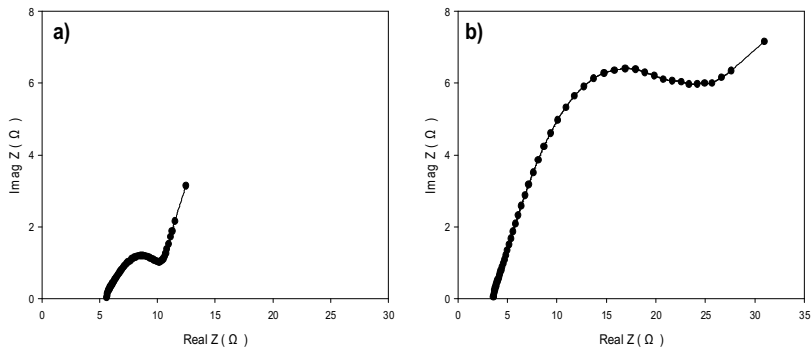


Fig. 4.22 Nyquist plots of EIS results for (a) anodes and (b) cathodes applied

AC

4.3.5 에너지 효율 및 전극전위

본 연구에서 사용된 생물전기화학 혐기성 소화조의 에너지효율은 0.5V 단일 전압을 SEA 6세트에 인가한 경우 63.8%로 가장 높았다. 그러나, 0.5V 및 0.3V 2전압을 SEA 3세트씩에 인가한 조건에서는 39.7%로 감소하였다. 0.3V, 0.5V 그리고 0.7V의 3전압을 SEA 2세트씩에 인가하였을 때 에너지효율은 35.0%로 2전압 인가방법과 비슷하게 나타났다. 이것은 메탄발생량에 있어서 2 전압 인가방법과 3 전압 인가방법은 비슷하나, 0.7V를 인가하는 3 전압 인가방법의 유기물 분해율이 높기 때문이다. 다전압 분할인가방법 연구에서 0.5V 단일전압을 SEA 6세트에 인가한 경우 환원전위는 $-0.560V$ (vs. $Ag/AgCl$)였다. 환원전극에서 메탄이 생성되는 이론적인 전위는 $-0.455V$ (vs. $Ag/AgCl$)이다. 0.3V 및 0.5V 2전압을 SEA 3세트씩에 인가한 경우의 0.3V 전극의 환원 전위는 $-0.480V$ (vs. $Ag/AgCl$)이었다. 이것은 열역학적으로 살펴볼 때 0.3V 전극표면에서 생물전기화학반응에 의한 메탄생성반응이 일어나기 어려운 조건임을 의미한다. 그러나, 0.7V, 0.5V 그리고 0.3V 3전압을 SEA 2세트씩에 인가한 조건에서는 0.7V가 인

가된 전극의 환원 전위가 -0.580V (vs. Ag/AgCl)로서 환원반응에 적합하였다고 보인다. 0.5V 의 교류를 인가한 경우 직류와 달리 전압은 $\pm 0.5\text{V}$ 에서 sine 파형으로 변한다. 따라서, 중성전위인 -0.210V (vs. Ag/AgCl)을 기준으로 할 때 -0.710V (vs. Ag/AgCl)에서 $+0.290\text{V}$ (vs. Ag/AgCl)이다. 이전위는 초산의 산화 및 이산화탄소의 환원반응이 열역학적으로 가능한 전위이다. 그러나, 본 연구에서 교류를 인가한 전극에서 정상상태의 실전압변화는 관측하지 않았다. 교류의 경우 산화·환원전극의 구분이 명확하지 않으며, 전위의 변화가 유동적이다. 그러므로 중간 직접 전자전달을 담당하는 전기적으로 활성을 가진 미생물의 성장하기 어려워 메탄환원반응이 감소한 것으로 판단된다.



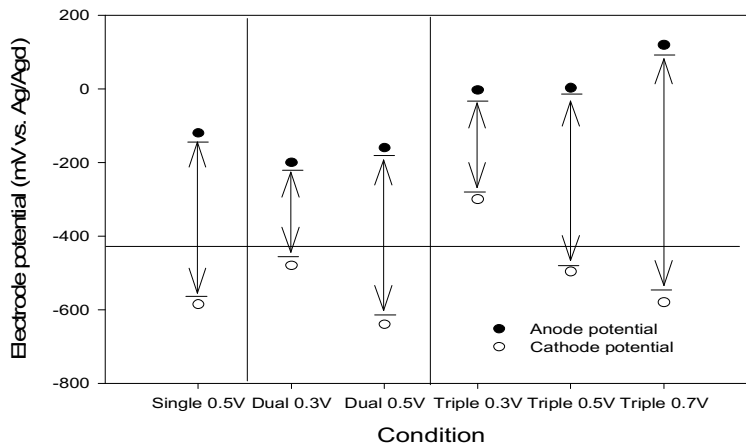


Fig. 4.23 Electrode potentials of anode and cathode in the bioelectrochemical anaerobic digester during multi-voltage application experiment

Table 4.10 Energy efficiency of the bioelectrochemical anaerobic digestion during multi voltage application experiment

Multi voltage	W_{CH_4}	W_e	W_s	$W_e + W_s$	$W_e / (W_s + W_e)$	$W_{CH_4} / (W_e + W_s)$
Single voltage (0.5V)	238.81	147.00	252.02	399.02	36.840	59.85
Dual voltage (0.5, 0.3V)	134.12	139.70	221.83	361.53	38.641	37.10
Tri-voltage (0.3, 0.5 and 0.7V)	133.76	140.48	264.77	405.25	34.665	33.01

4.3.6 부유 혐기성미생물의 균집분석

다전압인가 연구의 각 조건 정상상태에서 샘플을 채취하여 박테리아 및 고세균을 분석하였다. 박테리아 중에서 *Geobacter*는 전기적활성을 지닌 미생물 중의 하나로 알려져 있다(Zhao et al., 2016). *Geobacter*의 경우에 *Deltaproteobacteria*의 비율 중에서 약 60% 이상을 차지한다. *Deltaproteobacteria*는 모든 전압인가 조건에서 발견되었다. 단일전압인가시, 0.89%로 가장 낮았고, 2전압인가시 1.10%로 나타났으며, 3전압인가시에 1.86%로 가장 높았다. 일반적인 생물전기화학 혐기성 소화조에서 *Geobacter*와 같은 전기적활성을 지닌 미생물의 비율은 성능과 비례하는 것으로 알려져있다(Cai et al., 2016). 그러나, 본 연구에서 다전압 인가시에 성능과 상관없이 전기적활성을 지닌 미생물의 비율이 증가하였다.

각 조건의 정상상태에서 고세균 중 종의 비율은 Fig. 4.25와 같이 나타났다. 다전압인가 연구의 모든 조건에서 *Methanobacterium subterraneum*, *Methanobrevibacter smithii*, *Methanobacterium ferruginis*, *Methanobacterium beijingense*, *Methanosphaera stadtmanae* 등의 수소와 이산화탄소를 이용한 메탄생성균의 비율이 2.4-6.7%로 나타났다. 단일전압을 인가하는 경우에 비해서 다전압인가방법의 경우 수소를 이용하는 메탄생성균의 비율이 2.5-2.8배 높게 나타났다. 메탄 *Methanosaeta uc*, *Methanosaeta concilii*와 같이 초산기반 메탄생성균의 경우 36.7-42.2%로 높은 비율로 나타났다.

전압인가방법에 따른 박테리아 및 고세균 일치율은 Fig.4.26-27와 같았다. 박테리아의 경우 2전압, 3전압인가시에 일치율이 약 60%로 나타났다. 단일전압은 다전압인가시에 비해 일치율이 약 25%로 감소하였다. 고세균의 경우 단일전압과 2전압이 약 47.5%의 일치율을 보였으며, 3전압의 경우 약 22.5%로 감소하였다. 이는 단일전압에 비해 다전압 인가시에 소화조 내의 부유미생물의 다양성이 증가하여 나타난 결과로 판단된다. 부유미생물 종의 다양성과 생물전기화학

혐기성 소화조의 성능은 비례하지 않는 것으로 보였으며, 특정 미생물을 활성화시킬 때, 생물전기화학 혐기성 소화조의 성능을 증가시킬 수 있는 것으로 생각되었다.



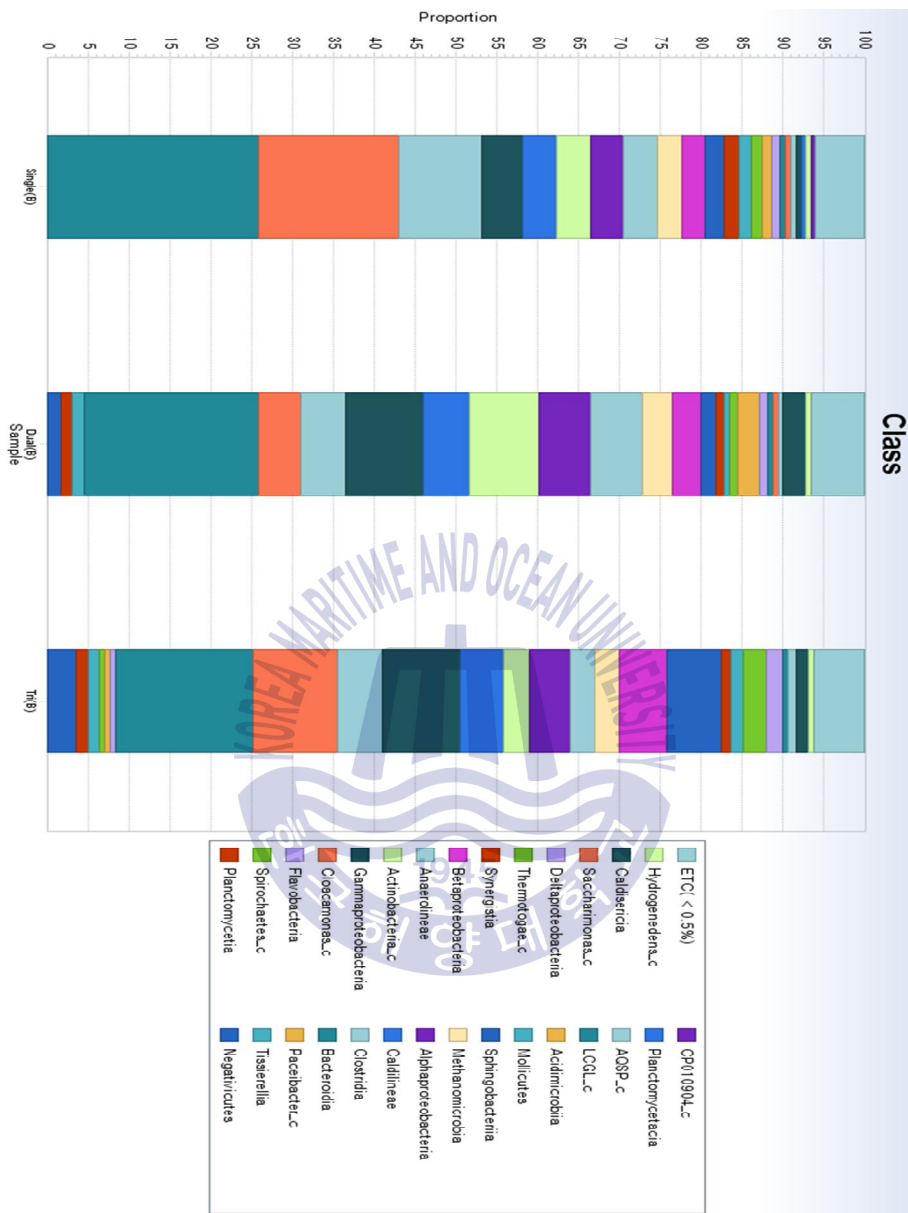


Fig. 4.24 Bacteria compositions of class in different voltage application

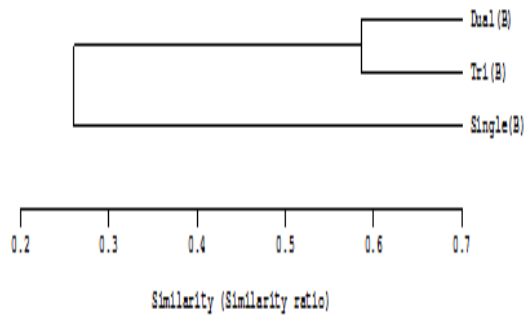


Fig. 4.26 Similarity of bacteria Class in single to tri-voltage application

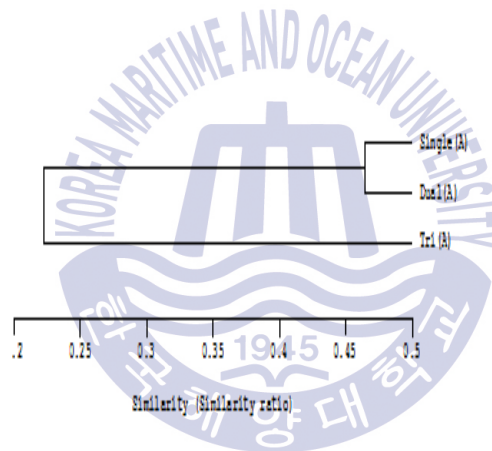


Fig. 4.27 Similarity of archaea species in single to tri-voltage application

제 5 장 결론

본 연구에서는 하수슬러지를 이용하여 메탄생성을 위한 생물전기화학적 혐기성소화공정(Bioelectrochemical anaerobic digestion, BEAD)의 성능에 미치는 전극충진율 및 다전압 인가방법의 영향에 대한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 생물전기화학 혐기성 소화조 내에 전위를 인가한 전극의 충진율이 $7.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 일 때, 비메탄발생량 및 메탄함량은 561.9 mL/L.d , 69.4%로 가장 높았으며, 상태변수 또한 안정하였다. 그러나, 모든 전극의 회로를 개방한 대조구의 경우 HRT 10일에서 메탄균의 유실로 인해 정상적인 운전이 불가능 하였다.
2. 전극 충진율을 $3.6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 로 줄였을 때 메탄함량은 68.1%, 유기물제거율은 34.4%로 감소하였으나, 메탄수율과 전극면적에 따른 비메탄발생 및 에너지 효율이 0.94 mL/L/d/cm^2 과 65.3%로 나타나 전극면적에 대한 효율은 가장 높은 것으로 나타났다.
3. 0.5V의 단일전압을 인가한 경우 비메탄발생량이 $654.0 \text{ mL CH}_4/\text{L.d}$, 메탄함량이 71.6%으로 가장 높았다. 그러나 상태변수는 단일전압과 다전압인가시에 큰 차이를 보이지 않았다.

4. 교류를 인가하였을 때, 상태변수는 크게 감소하지 않았으나, 비메탄발생량과 메탄함율 및 비메탄발생량이 대조구와 비슷하거나, 낮아 생물전기화학 혐기성 소화에 적합하지 않은 것으로 생각되었다.



感谢의 글

2007년에 입학한 뒤부터 근 10년동안 학생으로서 지내온 학과에서 떠난다고 생각하니 시원하면서도 섭섭한 기분을 지울 수 없습니다. 학생으로서 보호받고 있던 지금까지의 생활을 뒤로 하고 사회로 나가게 되는 두려움은 뒤로 하고, 앞으로 나아가도록 하겠습니다. 2년동안의 짧고도 긴 석사생활에서 부족한 제자를 포기하지 않으시고, 끊임없는 가르침과 관심을 가져주신 지도교수님께 깊이 감사드립니다. 또한, 바쁘신 와중에도 논문의 심사를 맡아 지도를 아끼지 않으신 김인수 교수님, 채규정 교수님께 감사인사 드립니다. 아울러 실험실 생활을 지냄에 있어 기본적인 가르침을 주신 실험실 구성원 및 모든 학교 관계자 분들께 감사의 말씀을 전합니다. 끝으로 이 모든 것을 할 수 있도록 세상에 나게 하시고, 한없는 사랑으로서 지지해주신 부모님, 감사드립니다. 앞으로는 알아나갈 수 있는 사람이 되도록 하겠습니다.

2017. 01

金東炫 올림

참고문헌

- Ahn, J.H. and Forster, C.F., 2002. The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater. *Process Biochemistry*, 37, pp. 589-594.
- Ahring, B.K., Sandberg, M.I. and Angelidak, I., 1995. Volatile fatty acids as indicator of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43(3), pp.559-565.
- Angelidak, I. and Ahring, B.K., 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste : the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38, pp.560-564.
- Balch, W. E., Fox, G. E., Magrum, L. J., Woese, C. R., Wolfe, R. S., 1979. Methanogens: reevaluation of a unique biological group. *Microbiological Reviews*. 43(2), pp.260-296.
- Barnes, D. and Fitzgerald, P.A., 1987. Anaerobic wastewater treatment processes. *Environmental Biotechnology*.

Cai, W., Zhang, Z., Ren, G., Shen, Q., Hou, Y., Ma, A., Deng, Y., Wang, A., Liu, W., 2016. Quorum sensing alters the microbial community of electrode-respiring bacteria and hydrogen scavengers toward improving hydrogen yield in microbial electrolysis cells. *Applied Energy*, 183, pp.1133-1141.

Capri, M. G. and Marais, G. V. R., 1975. pH adjustment in anaerobic digestion. *Water Research*, 9(3), pp.307-313.

Chen, Y., Shen, J., Huang, L., Pan, Yuzhen., Quan, X., 2016. Enhanced Cd(II) removal simultaneous hydrogen production in biocathode microbial electrolysis cells in the presence of acetate or NaHCO₃. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41, pp.13368-13379.

Cheng, S., Xing, D., Call, D. f., Logan, B. E., 2009. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environmetnal Science and Technology*, 43(10), pp.3953-3958.

Feng, Q. and Song, Y.C., 2016. Surface modification of a graphite fiber fabric anode for enhanced bioelectrochemical methane production. *Energy&Fuels*, 30, pp.6467-6474.

Feng, Q. and Song, Y.C., 2016. Decoration of graphite fiber fabric cathode with electron transfer assisting material for enhanced bioelectrochemical methane production. *Journal of Applied Electrochemical*, 46(12), pp.1211-1219.

Feng, Q., Song, Y.C., Bae, B.U., 2016. Influence of applied voltage on the performance of bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge and planktonic microbial communities at ambient temperature. *Bioresource*

Technology, 220, pp.500-508.

Feng, Q., Song, Y.C., Jang, S.H., 2016. Ferric chloride addition enhances performance of bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge at ambient temperature. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 38(11), 618-626.

Geoffery, K.R. and Logan, B.E., 2010. Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp.8848-8854.

Guo, X.S., Liu, J.X. and Xiao, B.Y., 2013. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp.1342-1347.

Henze, M. and Harremoes, P., 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, A literarue review. *Water Science & Technology*, 15, pp.1-101.

Hill, D.T and Bolte, J.P., 1987. Modeling fatty acid relationships in animal waste anaerobic digesters. *Trans. ASAE*. 30(2).

Jiang, Y., Tang, Y., Song, C., Zhang, J. and Wang, H.J., 2006. *Power Sources*, 163, pp.532-537.

Kim, D. H., Song, Y. C., Qing, F., 2015. Influence of applied voltage for bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Korean Society Environmental engineering*. 37(9), pp.542-549.

- Kotelnikova, S., Macario, A. J. L., Pedersen, K., 1998. Methanobacterium subterraneum sp. nov., a new alkaliphilic, eurythermic and halotolerant methanogen isolated from deep granitic groundwater. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 48, pp.357-367.
- Lay, J.J., Li, Y.Y., Noike, T., Endo, J., Ishimoto, S., 1997. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. *Water Science & Technology*. 36(6-7), pp.493-500.
- Lin, C.Y., 1993. Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Research*, 27, pp.147-152.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 40(17), pp.5181-5192.
- Logan B.E. and Douglas C., 2008. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Water Science & Technology*, 42(23), pp.8630-8640.
- Marianna V. and Gianluca M., 2011. Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor. *Journal of Power Sources*, 196, pp.9467-9472.
- Marianna V. and Stefano S., 2013. Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 130, pp.366-371.
- Moreno, R., San-Martin, M.I., Escapa, A., Moran, A., 2016. Domestic wastewater treatment in parallel with methane production in a microbial electrolysis cell. *Renewable Energy*, 93, pp.422-448.

- Munch, V. E. and Greenfield, P. F., 1998. Estimating VFA concentration in prefermenters by measuring pH. *Water Research*, 32(8), pp.2431-2441.
- Pant, D., Singh, A., Bogaert, G., Olsen, S., Nigam, P., Diels L. and Vanbroekhoven, K., 2012. Bioelectrochemical system(BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *Rpyal Society of Chemistry*, 2, pp.1248-1263.
- Pelletier, E., Kreimeyer, A., Bocs, S., Rouy, Z., Gyapay, G., Chouari, R., Riviere, D., Ganesan, A., Daegelen, P., Sghir, A., Cohen, G. N., Medigue, C., Weissenbach, J., Paslier, D. L., 2008. "Candidatus Cloacamonas Acidaminovorans": Genome sequence reconstruction provides a first glimpse of new bacterial division. *Journal of Bacteriology*, 190(7), pp.2572-2579.
- Pham, T.H., Aelterman, P. and Verstraete, W., 2009. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. *Trends in Biotechnology*, 27(3), pp.168-178.
- Pruesse, E., Quast, C., Knittel, K., Fuchs, B.M., Ludwig, W., Peplies, J and Glockner, F.O., 2007. SILVA: a comprehensive online resource for quality checked and aligned ribosomal RNA sequence data compatible with ARB. *Nucleic Acids Research*, 35(21), pp.7188-7196.
- Rader G.K. and Logan B.E., 2010. Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp.8848-8854.
- Ruzicka, M., 1996. An extension of the mosey model. *Water Research*, 30(10), pp.2440-2446.

Schloss, P.D., Westcott, S.L., Ryabin, T., Hall, J. R., Hartmann, M., Hollister, E.B., Lesniewski, R. A., Oakley, B.B., Parks, D.H., Robinson, C.J., Sahl, J.W., Stres, B., Thallinger, G.G., Van Horn, D.J. and Weber, C.F., 2009. Introducing mothur:Open-Source, Platform-Independent, Community-Supported Software for Describing and Comparing Microbial Communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(23), pp.7537-7541.

Smith, P.H. and Mah, R.A., 1966. Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion. *Journal of Applied Microbiology*, 14, pp.368-371.

Song, Y.C., Kwon, S.J. and Woo, J.H., 2004. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Research*, 38, pp.1653-1662.

Song, Y.C., Feng, Q. and Ahn, Y.T., 2016. Performance of the bio-electrochemical anaerobic digestion of sewage sludge at different hydraulic retention times. *Energy and Fuels*, 30(1), pp.352-359.

Toerien, D.F. and Hattingh, W.H.J., 1969. Anaerobic digestion-I., The microbiology of anaerobic digestion. *Water Research*, 3, pp.385-416.

Villano, M., Aulenta, F., Ciucci, C., Ferri, T., Giuliano, A., Majone, M., 2010. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture. *Bioresource Technology*, 101(9), pp.3085-3090.

Villano, M., Monaco, G., Aulenta, F., Majone, M., 2011. Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor. *Journal of Power Source*,

196, pp.9467-9472.

Wang, A.J. and Liu, W.Z., 2009. Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp.3635-3658.

Watanabe, K., 2008. Recent development in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 106(6), pp.528-536.

Zhang, Y.Z. and Angelidaki, I., 2014. Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: recent advances and future challenges. *Water Research*, 56, pp.11-25.

Zhao, Q. and Kugel, G., 1996. Thermophili/Mesophilic digestion of sewage sludge and organic wastes. *Journal of Environmental Science and Health*, A31(9), pp.2211-2231.

Zhao, Z., Zhang, Y., Quan, X., Zhao, H., 2016. Evaluation on direct interspecies electron transfer in anaerobic sludge digestion of microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, 200, pp.235-244.

김남천 외, 2002. 혐기성소화공정에 의한 바이오가스화의 기술 원리 및 응용. 한국유기성 폐자원 학회 편집위원회.

농업진흥청, 2008. 음식물 쓰레기의 효율적인 이용방안 강구.

송영채, 1991. 혐기성 유동상 반응조를 이용한 폐수처리. 석사 학위논문. 대전: 한국과학기술원.

우정희, 2005. 유기오염물의 복합온도 순환형 고율 혐기성처리. 박사 학위논문.
부산:한국해양대학교.

풍경, 2014. 하수슬러지처리를 위한 생물전기화학적 혐기성소화공정에 미치는
영향인자. 석사 학위논문. 부산:한국해양대학교.

환경부, 2014. 하수슬러지 감량 및 바이오가스 생산 활용 계획(안).

