



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

음식물쓰레기의 생물전기화학 혐기성 소화에  
대한 유기물부하율의 영향

Effect of organic loading rate on the bioelectrochemical anaerobic  
digestion of food waste



2016 年 08 月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

尹 炯 善

工學碩士 學位論文

음식물 쓰레기의 생물전기화학 혐기성 소화에  
대한 유기물부하율의 영향

Effect of organic loading rate on the bioelectrochemical anaerobic  
digestion of food waste



2016 年 08 月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

尹 炯 善

본 논문을 윤형선의 공학석사 학위논문으로 인준함

위원장 : 김 인 수 (인)

위 원 : 송 영 채 (인)

위 원 : 채 규 정 (인)



2016 年 07 月

한국해양대학교 일반대학원

# 목 차

List of Tables	3
List of Figures	4
Abstract	5

제 1 장 서론	7
----------	---

제 2 장 문헌연구	9
2.1 음식물쓰레기	9
2.1.1 음식물쓰레기의 발생현황	9
2.1.2 음식물쓰레기의 처리현황	10
2.2 혐기성 소화	11
2.2.1 혐기성소화의 기본원리	11
2.2.2 혐기성소화 관여 미생물	16
2.2.3 혐기성소화조의 영향인자	17
2.2.4 혐기성소화 장단점	20
2.2.5 음식물쓰레기 처리 혐기성소화 최신공법	21
2.3 생물전기화학 기술	24
2.3.1 생물전기화학 혐기성소화공정의 기본원리	25
2.3.2 생물전기화학 혐기성소화의 현황	28
2.3.3 생물전기화학 기술의 환경인자	30

제 3 장 실험 재료 및 방법	32
3.1 실험 장치	32
3.1.1 콜타르 피치-니켈 결합체 반응조	32
3.1.2 생물전기화학 혐기성소화 반응조	34
3.1.3 콜타르 피치-니켈 결합체 전극제조	36

3.1.4 생물전기화학 혐기성소화 전극의 제조와 설치-----	37
3.2 식중슬러지 및 음식물쓰레기-----	39
3.3 운전조건-----	40
3.3.1 콜타르 피치-니켈 결합제 반응조 운전-----	40
3.3.2 생물전기화학 혐기성소화 반응조 운전-----	40
3.4 분석과 계산-----	42
3.4.1 콜타르 피치-니켈 결합제 전극의 성능평가-----	42
3.4.2 콜타르 피치-니켈 결합제 전극의 표면 미생물 촬영-----	43
3.4.3 생물전기화학 혐기성소화 반응조 슬러지 순환전압전류실험-----	43
3.4.4 생물전기화학 혐기성소화 반응조 운전 성능평가-----	43
3.4.5 생물전기화학 혐기성소화 반응조 공정 평가-----	44
<b>제 4장 실험결과 및 고찰-----</b>	<b>45</b>
4.1 전극성능에 대한 콜타르 피치-니켈 결합제의 영향평가-----	45
4.1.1 생물전기화학 반응조의 전력생산-----	45
4.1.2 콜타르 피치-니켈 결합제 전극표면의 미생물-----	49
4.1.3 콜타르 피치-니켈 전극의 내부저항-----	51
4.2 유기물부하율에 대한 생물전기화학 혐기성반응조의 성능평가-----	53
4.2.1 생물전기화학 혐기성소화조의 상태변수(pH, 알칼리도, VFAs)-----	53
4.2.2 메탄발생량과 유기물감량-----	58
4.2.3 순환전압전류곡선 및 에너지효율-----	64
<b>제 5장 결론-----</b>	<b>67</b>
<b>참고문헌-----</b>	<b>68</b>

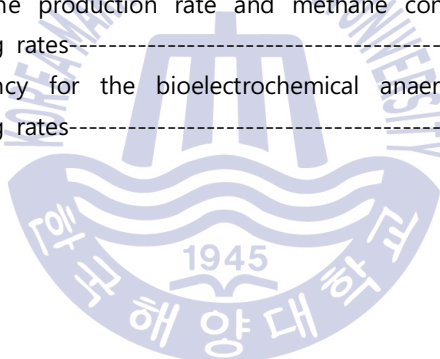
---



---

## List of Tables

<b>Table 2.1</b>	Food waste generation in Korea-----	12
<b>Table 2.2</b>	Substrates and products of anaerobic microbes-----	17
<b>Table 2.3</b>	Electrode materials used, voltage applied and the main product of various MECs-----	29
<b>Table 3.1</b>	Characteristics of food waste and seed sludge-----	39
<b>Table 4.1</b>	Open circuit voltages and power densities for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni content in the binder-----	48
<b>Table 4.2</b>	Internal resistance distribution at maximum power densities ofr the MFCs with containing different CTP and Nickel contents in the binder-----	52
<b>Table 4.3</b>	VFA levels and compositions at different organic loading rates-----	57
<b>Table 4.4</b>	Specific methane production rate and methane content in biogas at different organic loading rates-----	61
<b>Table 4.5</b>	Energy efficiency for the bioelectrochemical anaerobic digestion at different organic loading rates-----	66



---



---

## List of Figures

<b>Fig. 2.1</b>	Anaerobic degradation pathway for polymeric biomass to methane.-----	12
<b>Fig. 2.2</b>	Schematic diagram of hydrolysis mode.-----	13
<b>Fig. 2.3</b>	Process of DRANCO.-----	22
<b>Fig. 2.4</b>	Process of VALOGRA.-----	23
<b>Fig. 2.5</b>	Schematics of two chamber H <sub>2</sub> -producing MECs.-----	26
<b>Fig. 2.6</b>	Schematics of single chamber CH <sub>4</sub> -producing MECs.-----	27
<b>Fig. 3.1</b>	Schematic diagram of batch Bioelectrochemical reactor for electrode study.-----	33
<b>Fig. 3.2</b>	Schematic diagram of a lab scale Bioelectrochemical anaerobic reactor.-----	35
<b>Fig. 3.3</b>	Configuration of (a) separator and electrode assembly (SEA) and (b) SEA design.-----	38
<b>Fig. 3.4</b>	Arrangement of anode, cathode and reference electrode connected to the terminals of DC Power supply.-----	41
<b>Fig. 4.1</b>	Voltage changes for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni contents in the binder.-----	46
<b>Fig. 4.2-3</b>	Polarization curves for the MFCs with anodes containing different CTP and Nickel contents in the binder.-----	47
<b>Fig. 4.4</b>	SEM images of microorganisms attached on the anode surfaces containing different CTP and Ni contents in the binder a) Nafion, b) CTP70, c) CTP200, d) CTP-Ni2.9, and e) CTP-Ni5.9(magnification x10,000).-----	50
<b>Fig. 4.5</b>	Behaviors of international resistance components with current for MFCs with different cathodes: a) activation resistance, b) ohmic resistance, c) concentration resistance, and d) total internal resistance.-----	52
<b>Fig. 4.6</b>	Trends of (a) pH and (b) Alkalinity at different organic loading rates.-----	54
<b>Fig. 4.7</b>	Trends of (a) VFA concentration and (b) (b) VFAs/Alk ratio at different organic loading rates.-----	55
<b>Fig. 4.8</b>	(a) Biogas composition and (b) specific biogas production rate at different organic loading rates.-----	60
<b>Fig. 4.9</b>	Removal of (a) COD and (b) VS at different organic loading rates.-----	62
<b>Fig. 4.10</b>	Methane yield of food waste based on 1 g VS removed at different organic loading rate.-----	63
<b>Fig. 4.11</b>	Cyclic voltammety for anaerobic seed sludge and bioelectrochemical anaerobic sludge.-----	66



---

# Effect of organic loading rate on the bioelectrochemical anaerobic digestion of food waste

Yoon Hyung sun

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

## Abstract

The study on the coal tar pitch binder for the fabrication of bioelectrochemical electrode was performed and then enhanced bioelectrochemical anaerobic digestion for food waste was studied using the electrode prepared with the binder. For the binder study, the coal tar pitch binders containing different amounts of nickel were tried for the fabrication of the bioelectrode consisting of multiwall carbon nanotube and exfoliated graphite, and the bioelectrochemical properties were examined in microbial fuel cells(MFCs). During the enrichment of electrochemically active bacteria on the electrode in MFCs, the voltage was quickly increased after a short lag time, indicating that the coal tar pitch binder is a biocompatible material. The biomass attached on the electrode surface was more at higher Ni content in the binder. The internal resistance of the MFC was lower for the electrode with more biomass. The ideal content of Ni to coal tar pitch in the binder for bioelectrode was 10% in weight. The maximum power density was 731.8 mW/m<sup>2</sup>, which was higher 23.7% than the electrode with Nafion binder as control. In the study for enhanced bioelectrochemical anaerobic digestion of food waste, the coal tar pitch binder containing Ni

---

was used for the fabrication of the anode and the cathode. The anode and the cathode were equipped inside a lab scale conventional anaerobic digester, and their potentials were maintained at  $-250$  mV vs. Ag/AgCl and  $-550$  mV vs. Ag/AgCl, respectively. The performance of bioelectrochemical anaerobic digestion for food waste was examined at different organic loading rates ranged from 0.70 to 4.25 g VS/L.d. The bioelectrochemical anaerobic digester was rapidly stabilized within 25 days after the start-up, and at less than 1.97 g VS/L.d of organic loading rate, the state variables such as pH (7.0-7.8) and alkalinity (10-12 g/L as  $\text{CaCO}_3$ ) were very stable. The VFAs was maintained at 400-500 mg HAc/L, and the main component of the VFAs was acetic acid (80%). At 1.97 g VS/L.d of organic loading rate, the performance was significantly high in terms of the specific methane production rate (1.37 L  $\text{CH}_4$ /L.d), and the methane content in the biogas (around 74%). The removal efficiencies of VS and COD were also as high as 80.1% and 85.1%, respectively, and the overall energy efficiency was 91.2%. However, the process stability was deteriorated at 4.25 g VS/L.d of organic loading rate. From above results, it is concluded that the coal tar pitch containing Ni is a good binder for the fabrication of the bioelectrochemical electrode, and the bioelectrochemical anaerobic digester for food waste equipped with the bioelectrodes is quite stable and well performed at less than 1.97 g VS/L.d of organic loading rate.

## 제 1 장 서론

우리나라의 음식물 쓰레기 처리방법은 산간·오지 지역을 제외하고는 직매립이 2005년 개정된 폐기물관리법시행규칙에 따라 금지되었다. 따라서, 현재 2014년 21,361톤/일로 배출되는 음식물 쓰레기는 대부분 사료화(67개소), 퇴비화(152개소), 혐기성 소화(7개소) 등의 방식으로 재활용되고 있다(환경부, 2015). 사료화는 음식물쓰레기 분리수거의 불편함과 이물질로 인한 가축피해, 음식물 쓰레기의 빠른 부패성으로 인한 병원균 증식, 다양한 배출원으로 인한 영양성분의 불균일 등의 문제점이 있다. 퇴비화는 음식물 쓰레기의 높은 함유량으로 인한 급속발효과정 중 원활한 공기의 공급이 어려우며, 팽화제를 추가해야한다는 단점이 있다(Lee et al., 2014).

혐기성 소화(Anaerobic digestion, AD)는 음식물 쓰레기로부터 화석에너지를 대체할 수 있는 메탄가스의 생산, 자원 재활용의 차원에서 최근 크게 주목받고 있는 기술이다(Song et al., 2016, Kim et al., 2015). 그러나, 기존의 DRANCO, VALOGRA 등의 혐기성 공법들은 유기산의 축적, 바이오가스의 높은 이산화탄소 함량, 메탄생성균의 환경에 대한 민감성, 상대적으로 긴 체류시간(Hydraulic retention time, HRT), 낮은 유기물 제거율, 온도 유지 등으로 운전이 어렵다는 단점들을 지니고 있다(De Baere, 2010, Cecchi et al., 1988, 손로사, 2001). 최근 환경공학자들 사이에서 이러한 단점들을 개선할 가능성이 높은 생물전기화학 혐기성소화 기술을 주목하고 있다. 생물전기화학 혐기성소화는 외부전원을 이용하여 산화전극과 환원전극 사이에 일정한 전위차를 인가하는 방법으로 운전한다. 산화전극에서는 전기화학적으로 활성을 가진 미생물에 의해 유기물의 산화반응이 일어나고 전자와 양성자 및 이산화탄소를 생성시킨다. 환원전극에서는 이산화탄소와 양성자, 그리고 산화전극에서 외부도선을 따라 이동하여 온 전자와 환원반응이 되어 부산물로 메탄가스를 생성하는 생물전기화학기술이다. 생물전기화학 혐기성소화 기술은 유기물의 산화반응과 메탄생성반응을 크게 향상시켜 기존 혐기성소화공정의 단점들을 상당부분 개선할 수 있는 것으로 평가된다(Song et al., 2016, Kim et al., 2015). 또한, 음식물쓰레기는 분해가 쉬운 고농도의 유기물을 함유하고, 난분해성물질이 거의 없는 유기물질로서 생물전기

---

화학적인 방법으로 혐기성소화를 할 경우 높은 처리효율이 예상된다. 그러나, 음식물쓰레기를 처리하기 위한 생물전기화학 혐기성소화의 연구는 아직까지 진행되지 않고 있다.

따라서, 본 논문에서는 기존의 혐기성 소화조에 생물전기화학기술을 접목하여 음식물쓰레기를 처리하기 위한 연구에 대한 것으로 소화조의 성능을 극대화하기 위해 필요한 고효율 생물전기화학 전극 연구와 유기물부하율에 따른 생물전기화학 혐기성소화 성능을 평가하였다.



## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 음식물쓰레기

#### 2.1.1 음식물쓰레기의 발생현황

최근 음식물 쓰레기 발생량은 지속적인 산업·경제의 발전과 함께 인구가 증가되었고, 국민소득의 증가와 웰빙 식문화 확산 등에 따른 외식 증가로 음식물 쓰레기 발생량은 연평균 3%로 계속 증가되고 있다.(Table 2.1). 음식물쓰레기는 식자재의 유통 및 가공과정과 일반가정 그리고 음식점에서 주로 발생한다. 발생경로는 손질 및 가공 처리 후 부산물, 유통과정에서 손상되거나 못 쓰게 된 쓰레기, 보관 중 변질된 식재료·음식물 및 먹고 남은 음식물 등이 있다. 2015년 예측된 음식물쓰레기 발생량은 21,361톤/일이었다(환경부, 2014).

Table 2.1 Food waste generation in Korea

Year	2011	2012	2013	2014	2015
Amount of food waste(ton/day)	13,537	17,243	18,594	19,684	21,361 (expected)

## 2.1.2 음식물쓰레기의 처리현황

우리나라의 음식물쓰레기는 2015년 하루 평균 약 2만 톤 이상 발생되고 있다. 2005년부터 개정된 폐기물관리법시행규칙에 따라 산간·오지 지역을 제외하고는 직매립이 금지되었기 때문에 현재 대부분의 음식물 쓰레기는 퇴비화, 사료화, 혐기소화 등의 방식으로 재활용하고 있다. 우리나라의 음식물 쓰레기 처리시설은 공공시설 103개소, 민간시설 157개소를 합하여 총 260개소가 운영중이고, 이 중 사료화, 퇴비화 시설이 공공 67개소와 민간 152개소를 합해 219개소로 처리시설의 상당부분을 차지하고 있고 하수병합을 제외한 혐기처리시설은 공공시설만 7개소 운영중이다(환경부, 2014).

음식물 처리에 있어 혐기성소화공정은 아직까지 널리 상용되지 못하고 있는 상황이다. 일반적으로 음식물 쓰레기는 이미 운송중에 상당히 부패가 진행된 상태이기 때문에 사료화 시킬 때 문제를 발생시킬 수 있으며, 퇴비화 시스템에서는 음식물 쓰레기의 높은 함수율과 단기공정으로 인한 미부숙 등의 문제 발생가능성이 있다. 또한, 사료화와 퇴비화공정은 많은 양의 에너지를 필요로 하기 때문에 적절한 유통 경로와 시장이 형성되어있지 않은 현 상황에서는 경제적인 이점이 크지 않다. 그러나, 음식물쓰레기는 유기물 함량과 생분해도가 높아 혐기성 처리과정을 통해 높은 에너지 회수율을 기대할 수 있다. 바이오 가스 생산과 온실가스 감소라는 장점으로 인해 혐기소화 공정의 비율을 높여 나갈 필요가 있다(Lee et al., 2014).

---

## 2.2 혐기성 소화

### 2.2.1 혐기성 소화의 기본원리

혐기성 소화(anaerobic digestion)는 혐기성미생물을 이용하여 유기물을 안정화시키고 분해하여 부산물로 바이오 가스를 생산하는 기술이다. Fig. 2.1와 같이 혐기성소화조에서 진행되는 유기물의 혐기성분해 경로를 살펴보면 단백질, 탄수화물, 지방과 같은 고분자 유기물질이 다양한 혐기성미생물로부터 분비되는 체외효소(extracellular enzyme)에 의해 단당류, 지방산, 아미노산 등의 용해성물질로 가수 분해되며, 가수분해반응에서 생성된 용해성물질은 산생성균에 의해 휘발성 유기산(volatile acids)과 알콜, 수소, 이산화탄소 및 암모니아를 생성한다. 산생성반응의 생성물은 초산생성단계를 거치며, 메탄 생성단계에서는 초산을 이용하는 메탄생성균(acetoclastic methanogens)과 수소를 이용하는 메탄생성균(hydrogenotrophic methanogens)에 의해서 최종 생성물인 이산화탄소와 메탄이 생성된다고 알려져있다. 일반적으로 혐기성소화조에서 발생하는 메탄가스의 약 70%가 초산으로부터 생성되고, 30%가 수소로부터 생성되는 것으로 알려져지고 있다(풍, 2014).

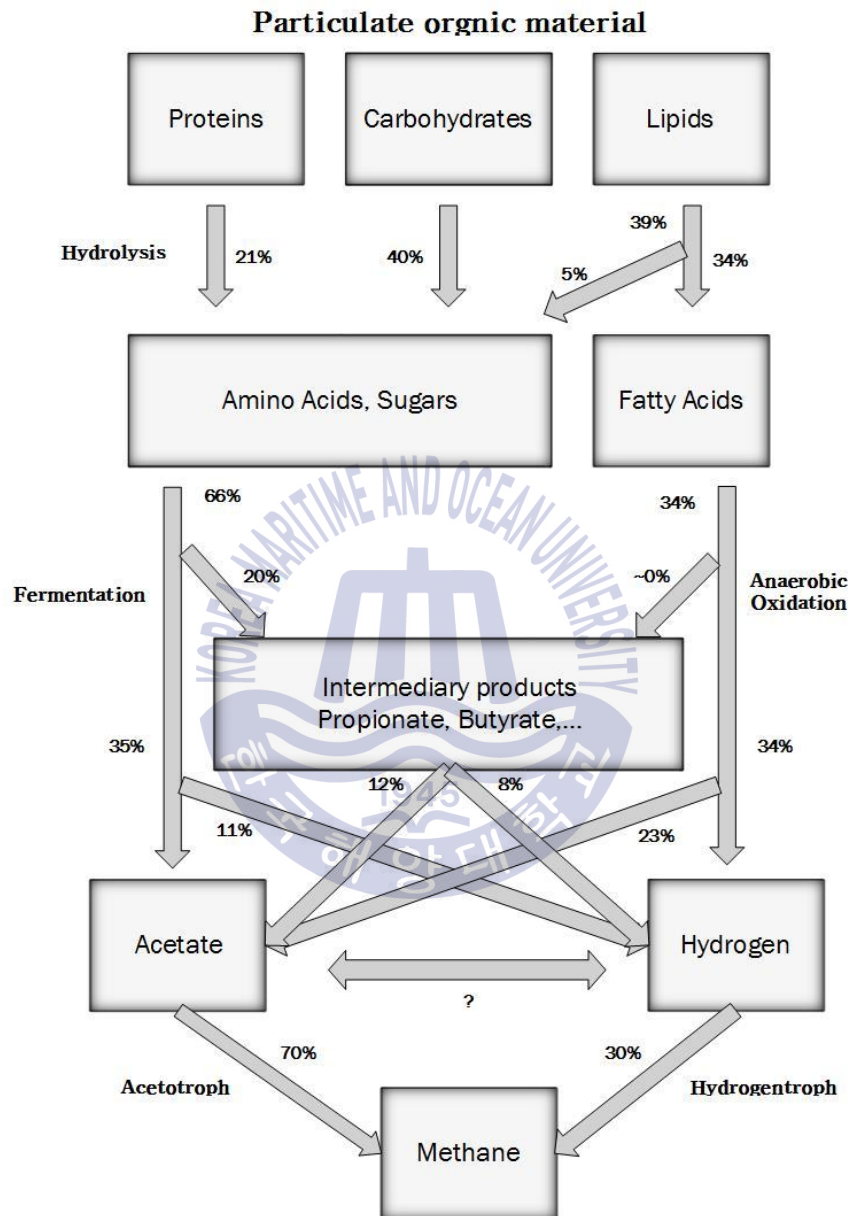


Fig. 2.1 Anaerobic degradation pathway for polymeric biomass to methane.(뽕, 2014)



## 1) 가수분해단계(Hydrolysis)

가수분해단계는 고분자 유기물질(지질, 단백질, 탄수화물)의 산생성 미생물이 분비하는 체외효소(extracellular enzymes)에 의해 저분자 유기물질인 아미노산, 단당류, 고급지방산(long chain fatty acids, LCFAs) 및 글리세롤과 같은 유기단량체(organic monomer)로 변환되는 과정이다(Toerien and Hattingh, 1969). 유기물의 혐기성 소화중 산생성 단계에서 가수분해 반응은 혐기성 분해반응의 많은 비중을 차지하는 단계이며, 가수분해반응이 진행되는 동안 유기물의 안정화는 일어나지 않고 입자성 유기물이 용해성 기질로 전환하는 단계이다. 유기물의 분해를 통해 미생물 성장의 에너지를 생성시키는 단계는 아니지만 혐기성 소화공정의 필수적인 단계이다.

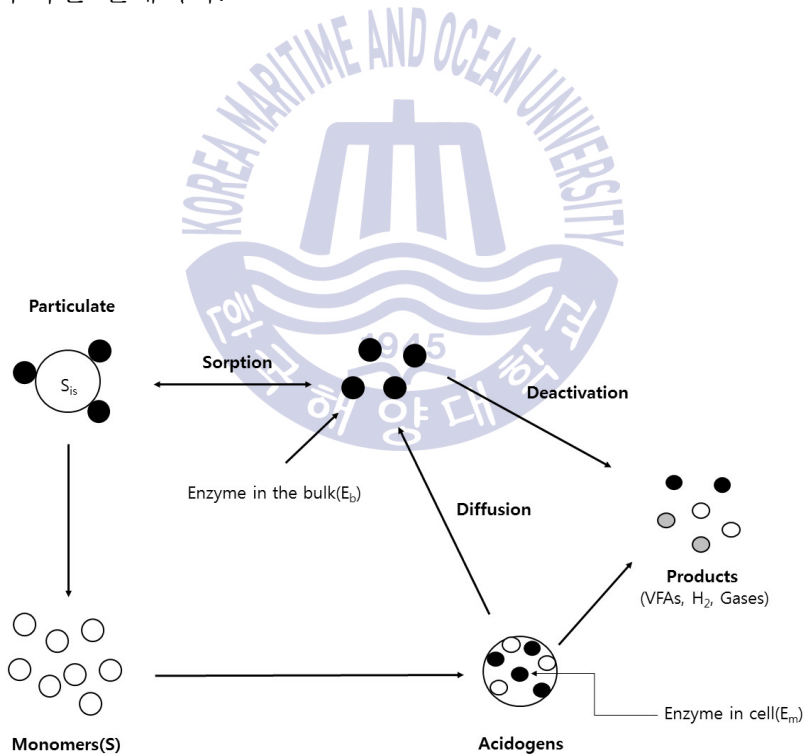
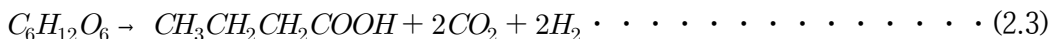
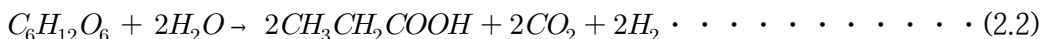


Fig. 2.2 Schematic diagram of hydrolysis model.(풍, 2014)

## 2) 산발효 단계(acidogenesis)

산발효 단계는 가수분해단계에서 생성된 단당류, 아미노산, 글리세롤, 고급지방산(LCFAs)과 같은 유기 단량체를 *Syntrophomonas wolfei* sp.와 *Syntrobacter wolinii* sp. 같은 산생성균에 의해 지방산(volatile fatty acids; acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid), 수소, 알콜 및 이산화탄소 등을 생성하는 반응이다(풍, 2014). 산생성반응은 유기단량체를 이용하여 고급지방산과 알콜 등을 생성하는 산생성단계와 산생성반응의 생성물을 이용하여 초산을 생성하는 초산생성단계로 세분하기도 한다. 산생성반응은 수소분압이 낮은 경우, 자유에너지( $\Delta G^\circ$ ) 값이 감소되므로 외부에너지 공급없이 열역학적인 측면에서 자발적인 반응이 일어난다. 따라서 산생성반응의 생성물들의 비율은 일정하지 않고, 수소분압에 따라 매우 다양하다(Ruzicka, 1996). 정상적인 반응에서는 글루코스 1몰로부터 아세트산이 생성되는 반응은 식(2.1)과 같으나, 비정상적인 충격조건에서는 과다한 수소의 생성으로 인해 pH와 산화-환원 전위가 저하되어 산생성균은 식(2.2) 또는 식(2.3)과 같은 생성반응 경로로 변화되어 혐기성 소화공정의 안정성을 회복한다(Woo, 2005).



### 3) 메탄생성 단계(methanogenesis)

메탄생성 단계는 혐기성 소화의 마지막 단계로 산생성 단계에서 생성된 저급 지방산과 수소는 식(2.4)와 식(2.5)와 같이 메탄생성 단계에서 초산 이용 메탄생성 미생물과 수소 이용 메탄생성 미생물에 의해 최종생성물인 메탄으로 변환된다(풍, 2014). 메탄생성반응에서 가장 중요한 미생물은 초산을 분해하는 미생물로서 이 단계가 전체 혐기성 분해의 속도를 좌우하는 속도제한단계(rate limiting step)이다. 메탄가스 발생은 초산과 프로피온산으로부터 약 70%가 생성되며, 수소로부터 약 30%가 생성된다(Smith and Mah, 1966).

#### Hydrogenotrophic methane production



#### Acetoclastic methane production



메탄생성미생물은 온도, 유기물 부하, 유기물의 종류 등의 환경요인에 매우 민감하여 환경요인이 변화하면 산생성균과 같은 다른 미생물들보다 메탄생성균이 가장 먼저 영향을 받는다. 메탄생성균은 pH 6~8에서 최대성장률을 나타내며, 30~40℃의 중온조건과 약 55℃의 고온조건에서 최대의 활성을 나타낸다. 일반적으로, 중온 메탄생성공정에서 발생하는 메탄가스 발생량은 약  $0.3\sim 0.5m^3/\text{reduced COD kg}$ 이다(Speece, 1983).

## 2.2.2 혐기성 소화에 관여하는 미생물

혐기성소화는 각 단계별로 여러 반응에 관여하는 다양한 미생물들이 존재 하지만 이 중 산생성균과 메탄생성균이 우점을 이룬다. 유기물의 가수분해반응에 참여하는 미생물은 임의성 및 절대혐기성균으로 이루어지며, 산생성균은 메탄생성균에 비해서 pH, 유기산의 축적, 온도 등의 변동에 대해서 적응력이 강하고 증식속도가 빠르다. 메탄생성균은 중성을 띄는 pH 6.7~7.4에서 가장 잘 성장한다. 그러나 유기산 농도, 온도, 기질의 종류 등 외적환경요소의 변화에 매우 민감한 것으로 보고되고 있다. 또한 메탄생성균은 산생성균에 의해 생성된 유기물을 기질로 이용하므로 산생성균보다 성장속도가 매우 느리다(풍, 2014). 메탄생성균에는 최소 3종류 이상의 미생물군이 작용된다고 보고된다. 이들은 1) 복잡한 고분자유기물을 분해하고 발효하는 발효균(hydrolytic fermentative bacteria), 2) 수소의 농도가 낮은 환경에서 lactate, ethanol, propionate, butyrate 등은 메탄생성균이 이용할 수 있는 acetate와 수소로 분해하는 syntrophic acetogenic bacteria(obligate proton reducers), 3) acetate, formate, 수소와 이산화탄소 등을 메탄으로 발효하는 메탄생성균, 4) 메탄발효과정에 관하여 유황 성분과 질소 성분의 환원에 관여하는 황산염환원 세균과 탈질 세균이다(Table 2.2)(Kim et al., 2002).

Table 2.2 Substrates and products of anaerobic microbes(풍, 2014)

Anaerobic bacteria	Substrate and products
Methanogens	CH <sub>4</sub> production from acetic acid, methanol, CO <sub>2</sub> , and formic acid
Hydrolysis	Soubilize the complex organic to monomer
Bacteria denitrifying	Reduction of oxidized nitrogen to N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O
Bacteria sulfate reducing	H <sub>2</sub> S production from sulfate
Bacteria acetogens	Acetic acid production from SCFAs such C3
Homoacetogens	Acetic acid production from C1, C2 compounds

### 2.2.3 혐기성 소화조에 영향을 주는 인자

#### 1) 유입폐기물의 조성

혐기성 소화조에서 유입폐기물은 혐기성 미생물의 영양분이 되는 중요한 기질이다. 유기물질은 분해되기 쉬운 물질과 분해되기 어려운 물질로 이루어져 모든 물질이 혐기성소화에서 모두 분해되지 않는다. 분해가 잘 되는 물질은 혐기성 미생물에 의해 생물학적으로 분해가 원활하게 이루어져 높은 처리효율과 다량의 최종 바이오가스를 생산한다. 그러나, 분해되기 어려운 물질들은 혐기성 조건에서 대부분 분해되지 않고 소화조 내에 축적해서 분해를 방해하기도 한다. 따라서, 유입폐기물의 특성에 따라 생물학적으로 분해 가능한 유기물의 양을 기준으로 혐기성 소화조를 운전하여야 한다.

## 2) 온도

혐기성소화조의 경우 온도특성에 따라 저온소화법( $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ ), 중온소화법( $38\pm 2^{\circ}\text{C}$ ), 고온소화법( $55\pm 2^{\circ}\text{C}$ )으로 분류된다. 온도에 따른 유기물 분해속도는 저온·중온소화법에 비하여 고온소화법이 빠르다. 일반적으로, 유기물 부하가 낮을 때에는 온도에 대한 영향이 크지 않으나 유기물 부하가 높을 때에는 고온 조건에서 월등한 COD 제거율을 보인다(Ahn and Forster, 2002). 고온소화법의 경우 소화후 슬러지의 함수량이 낮기 때문에 슬러지 처리비용이 줄어들고, 병원균의 사멸이 쉽다는 장점이 있다. 그러나 중온소화법에 비해 가온을 위한 외부에너지 공급량이 많으며, 소화조 운영의 안정성이 낮다는 것이 단점으로 평가된다.

## 3) 휘발성 지방산(Volatile fatty acids, VFAs)

휘발성 지방산(VFAs) 농도는 혐기성 소화의 가장 중요한 인자 중 하나이다(Ahring et al., 1995). 휘발성 지방산의 농도는 혐기성 소화조의 소화상태를 파악할 수 있는 가장 좋은 지표이다. 휘발성 지방산의 농도가 허용농도를 초과하면 메탄생성균의 활성이 저해를 받아 유기산이 분해되는 속도보다 생성속도가 빠르게 진행되어 소화조 내에 축적된다. 휘발성 지방산의 축적은 pH를 감소시켜 혐기성 소화를 저해한다. 즉, 휘발성 지방산의 축적은 여러 단계들 사이의 반응속도 차이에 의한 결과이기 때문에 생물학적 시스템의 불안정한 상태를 의미하는 것이다(풍, 2014).

## 4) pH

혐기성 소화조에서 pH는 혐기성소화조의 운전 및 관리에 중요한 인자이다. pH 감소는 유입폐기물의 특성 및 부하량, 온도변화 등의 환경변화에 대하여 메탄생성미생물의 활성이 감소되어 유기산이 축적됨으로 알려져 있다. 이때 낮은 pH에서도 활동이 활발한 산생성미생물의 유기산 생성은 계속되지만 유기산을

---

에너지원으로 이용하는 메탄생성균의 활성 감소로 유기산이 메탄으로 전환되지 못하므로 각종 유기산이 축적되어 pH는 더욱 낮아진다.

### 5) 혐기성소화조의 부하율

유기물의 부하율(Organic loading rate, OLR)은 혐기성소화조의 단위부피당 1일 동안 주입하는 생물학적으로 분해 가능한 유기물의 양이다. 유기물의 부하율이 낮을 경우에는 반응조 내에 자산화가 일어나 바이오가스 생산량이 줄어들고, 부하율이 높을 경우에는 VFAs의 과잉생성으로 VFAs의 축적 및 pH가 감소된다(Woo and Song, 2010a, Woo and Song, 2010b, Ji-Hyun Nam, 2012). 혐기성소화조의 부하율은 반응조 내에 독립변수들의 데이터를 통해서 조절이 가능하다.

### 6) 수리학적체류시간(Hydraulic retention time, HRT)

혐기성소화조의 HRT 1일동안 투입하는 유기물의 부피에 의해서 결정되는 것으로서 계절적인 요인에 의해서 영향을 받기도 한다. 단상 혐기성 소화공정의 경우 HRT는 20~30일로 설계하는 경우가 많으며, 2상 혐기성소화공정의 경우 1차 혐기성소화조는 20일 이상으로 하며, 2상 혐기성소화조는 10일 이상으로 한다. 혐기성소화조를 가온하지 않고 상온에서 운전하는 경우 HRT는 60~90일이 적절한 것으로 알려지고 있다(풍, 2014).

## 2.2.4 혐기성 소화의 장단점

혐기성 소화공정은 호기성공정과 비교할 때, 폐기물의 처리 및 고농도 유기성폐수 처리에 사용할 수 있으며, 낮은 운전비용과 부산물로 생성되는 바이오가스를 생산하는 에너지 재이용의 장점이 있다. 최근 혐기성 소화기술은 다양한 유기성 산업폐수의 처리에 사용되고 있으며, 친환경적이며 경제적인 기술로 인정받고 있다. 혐기성 공정의 장점은 호기성 공정으로 처리가 어려운 고농도 유기성폐수 또는 난분해성 폐수들을 보다 더 효과적으로 처리할 수 있다는 것이며, 상대적으로 슬러지 발생량이 적고 처리과정에서 발생하는 메탄가스를 대체 연료 에너지로 이용할 수 있기 때문에 경제적인 면에서 유리하다. 또한, 혐기성소화공정은 호기성처리 공정에 필수적인 i) 폭기과정이 필요 없고, ii) 잔류 슬러지의 탈수와 건조가 상대적으로 쉽고 iii) 기생충이나 전염병균의 사멸율도 높다는 장점이 있다. 그러나, 메탄생성균의 느린 성장속도와 환경변화에 대한 민감성에 기인하여 상대적으로 20일 이상의 i) 긴 HRT가 필요하고 ii) 유기물의 제거율이 낮으며 iii) 운전조건이 예민하다는 단점이 있다. 또한, 혐기성소화조에서 진행되는 iv) 유기물의 분해속도가 매우 느려 혐기성소화 v) 시설이 상대적으로 크고 하수슬러지의 주요성분인 박테리아는 세포벽은 두껍고 셀룰로스, 리그닌, 실리카 등의 질긴 막으로 구성되어 있어서 vi) 생분해도가 낮기 때문에 VS 제거율도 높지 않다. vii) 소화액의 BOD가 높고 악취가 나며 부대설비의 소요로 투자비가 크고 수량, 수질의 변동에 큰 영향을 받는다는 단점이 있다(Song et al., 2004).



## 2.2.5 음식물쓰레기 처리 혐기성소화의 최신공법

유기성 폐기물을 혐기성소화에 의해 처리하는 방법은 고형물함량에 따라 저농도소화(low-solid digestion)와 고농도소화(high-solid digestion) 또는 액상소화(liquid digestion), 습식소화(wet digestion) 및 건식소화(dry digestion)로 구분된다. 또한 폐기물의 체류방식에 따라 회분식, 연속식으로 미생물의 접촉여부에 따라 분산식과 접촉식으로 구분되고 온도의 범위에 따라 저온, 중온, 고온소화 방식으로 구분된다. 1970년대 이전에는 주로 저농도 소화시설이 집중 연구되었으나 Schulze(1958)에 의해 건조 하수슬러지와 소화슬러지를 혼합 실험한 결과 약 40%의 고형물 농도에서 혐기성 소화가 가능하다는 연구결과 이후 건조상태나 약간의 수분이 있는 상태에 대한 연구가 수행되기 시작하였다. 최근에는 DRANCO, VALOGRA의 건식혐기공정이 있지만, 음식물쓰레기의 높은 함수율로 인해 정상적인 운영이 어려운 것으로 알려져 있다.

### 1) DRANCO 공법

DRANCO(Dry Anaerobic Composting)공법은 고형물함량이 30~35%인 도시 고형폐기물을 처리하기 위해 1980년대 초 벨기에에서 개발한 소화시스템으로서 건조소화방식으로 분류된다. 공정도는 Fig 2.4에 나타난 바와 같이 도시고형물 폐기물로부터 분리된 유기성폐기물을 Breeder reactor라고 부르는 고효율소화조에서 2~3주간 소화시켜 가스를 생산하고 가스를 에너지원으로 발전기를 가동함으로써 에너지를 생산하는 구조이다. 1차 소화조에서 발효된 처리물은 2차 소화조에서 최종 안정화시킨다. 잔류물은 65~75%의 고형물함량 상태로 탈수되고 여액은 유기폐기물의 수분조절에 활용된다. 현재 혼합폐기물과 분리 수거된 폐기물, 식당폐기물, 하수슬러지 등이 이 방식에 적용되고 있으며 특히 하수슬러지와 혼합처리 경우 공정의 안정도가 높아지는 것으로 보고되어 있다(De Baere, 2010).

## 2) VALOGRA 공법

VALOGRA공법은 함수량 30~35%로 운전되는 프랑스에서 개발된 혐기성소화 시설로서 도시고형물을 파쇄하여 유기물을 회수하는 전처리 공정과 유기성폐기물을 고속발효 시키는 메탄발효조와 잔류물을 소각하는 후처리 공정으로 구성되어 있다. 유입폐기물은 소화잔류물의 탈수 여액을 이용하여 수분조절을 함으로서 반응의 최적화를 유도하는데 중온에서 운전되는 경우 15일간, 고온에서 운전되는 경우 약 8일간 발효시킨다. 반응조 내의 교반은 발생가스의 일부를 반송시켜 가스로 교반을 수행하게 된다(Cecchi et al., 1988).

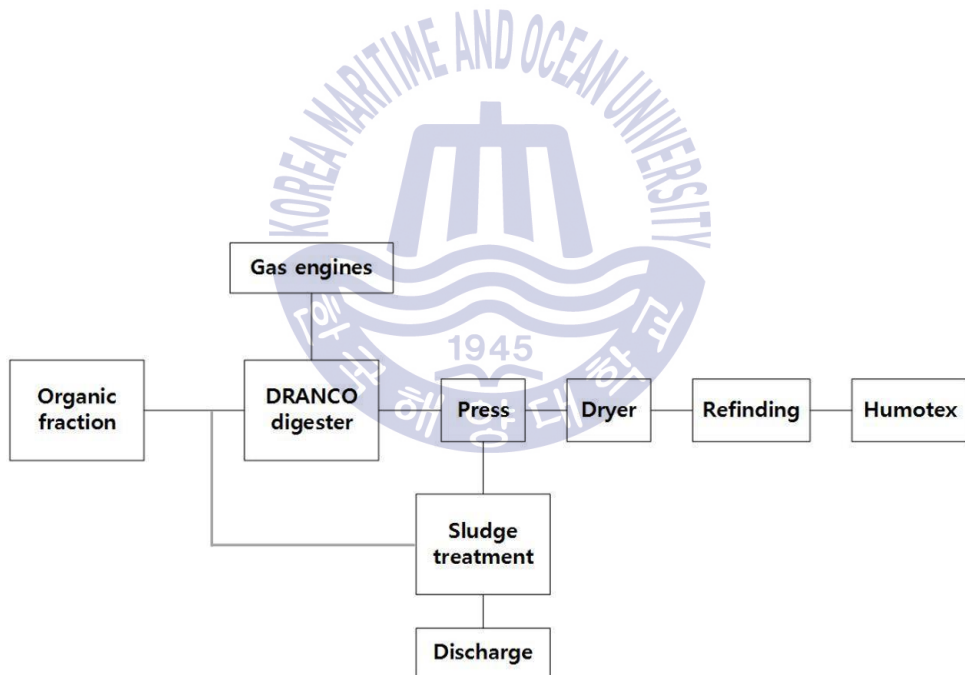


Fig 2.3 Process of DRANCO.

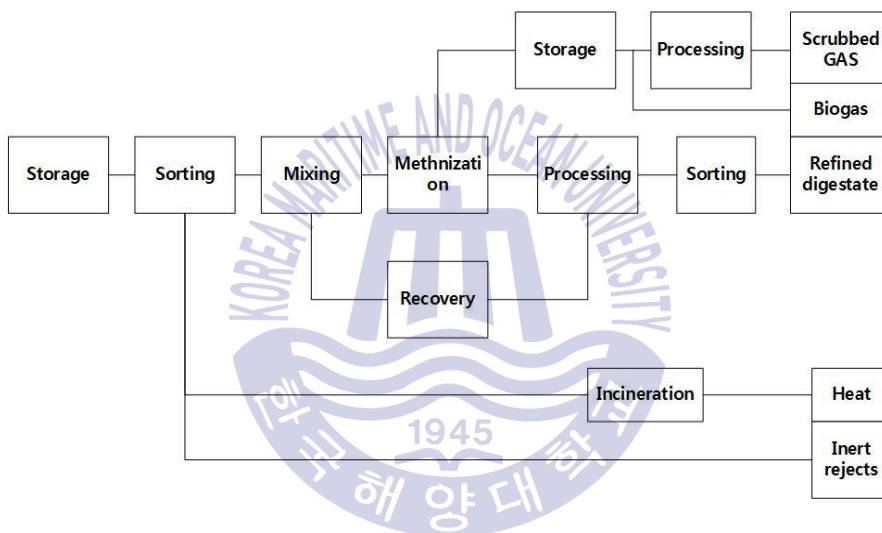


Fig 2.4 Process of VALOGRA.

## 2.3 생물전기화학 기술(Bioelectrochemical Technology, BETs)

생물전기화학은 미생물의 촉매작용을 이용하여 유기물에 함유된 화학에너지를 전기에너지 또는 수소, 메탄 등의 유용물질로 전환시키는 장치이며, 산화전극(Anode), 환원전극(Cathode), 분리막 그리고 산화전극과 환원전극을 연결하는 외부회로인 도선으로 구성된다. 생물전기화학전지를 이용한 기술은 유기성폐수 또는 유기성폐기물을 효율적으로 처리함과 동시에 에너지를 회수할 수 있기 때문에 친환경기술로 평가되고 있다(Yoon et al., 2015). 생물전기화학전기 기술은 전기에너지를 회수하는 기술(Bioelectrochemical Cells, BECs)과, 혐기성소화조에 전극을 설치하여 일정한 전압을 인가하는 생물전기화학 혐기성소화공정 기술(Bioelectrochemical Anaerobic Digestions, BEADs)이 있다. 생물전기화학전지는 폐수 중에 있는 유기물을 산화시켜 전기에너지를 발생시키는 폐수처리 방법과 외부전원을 이용해서 산화전극의 전위를 높이거나 환원전극의 전위를 감소시켜 전극표면에서 진행되는 산화반응 및 환원반응을 촉진시키는 방법이 널리 연구되고 있다. 생물전기화학전지의 산화전극 표면에서 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물은 유기물을 분해하여 생성되는 전자를 산화전극으로 전달하며, 양성자는 산화전극이 잠겨있는 액상으로 방출한다. 이때 산화전극과 환원전극에 일정한 전위차를 유지시키면 환원전극에서는 양성자와 수소이온이 결합하여 수소나 메탄가스를 발생시킨다(Wang et al., 2009).

생물전기화학전지 혐기성소화공정(BEADs) 기술은 재래식 혐기성소화공정에 비해 다음과 같은 이점을 가지고 있다.

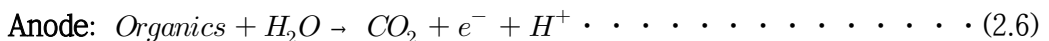
- i) 수소나 메탄으로 유기물의 변환효율이 높다.
- ii) 저농도 기질이나 저온도(20℃ 이하)에서 운영할 수 있다.
- iii) 기존 혐기성소화의 긴 수리학적 체류시간(HRT)을 감소시킬 수 있다.

### 2.3.1 생물전기화학 혐기성소화공정(MECs)의 기본 원리

생물전기화학 혐기성소화공정은 2005년부터 연구되기 시작하였으며, 목표로 하는 최종생성물의 종류에 따라 수소생성 생물전기화학전지 혐기성소화(H<sub>2</sub>-producing MECs)와 메탄생성 생물전기화학전지 혐기성소화(CH<sub>4</sub>-producing MECs)로 구별한다.

#### 1) 수소생성 생물전기화학 혐기성소화(H<sub>2</sub>-producing MECs)

수소 생성 생물전기화학 혐기성소화는 생물학적 촉매작용에 의해 하·폐수에 포함된 유기물을 수소로 전환시키는 장치이다. 일반적인 수소 생성 생물전기화학 혐기성소화 구조는 양이온교환막(proton exchange membrane, PEM)으로 분리된 산화전극부와 환원전극부를 가진 2실형 소화조이다. 산화전극 표면에 부착 성장하는 전기화학적 활성을 가진 미생물들은 유기물을 산화하여 전자를 얻음과 동시에 양성자를 생성한다. 이때 미생물들은 유기물부터 얻은 전자를 전자수용체인 산화전극으로 전달한다. 산화전극으로 전달된 전자는 외부회로를 따라 환원전극으로 이동하게 되고, 환원전극표면으로 이동된 전자들은 수소가 이온을 환원시킴으로서 수소를 생성한다. Fig 2.5에서 보는 바와 같이 산화전극 반응조에서는 산화전극에서 부착성장하는 산발효 미생물들이 슬러지에 있는 유기물질이나 유기산을 분해하여 수소이온과 이산화탄소를 생성하여 산화전극에 전자를 제공한다(식 2.6). 산화전극에 전달된 전자는 전위차에 의해 환원전극으로 이동하며 환원전극표면에서는 산화전극에서 생성되고 분리막을 통하여 이동한 양성자와 결합하여 수소를 생성한다(식 2.7).



그러나, 생물전기화학 혐기성소화를 장시간 운전할 경우 환원전극 표면에 부착성장하는 수소생성 미생물들은 메탄생성균에 의해 쉽게 오염될 수 있다. 이 경우 수소 발생량은 급속히 감소하고 메탄발생량이 증가하게 된다.

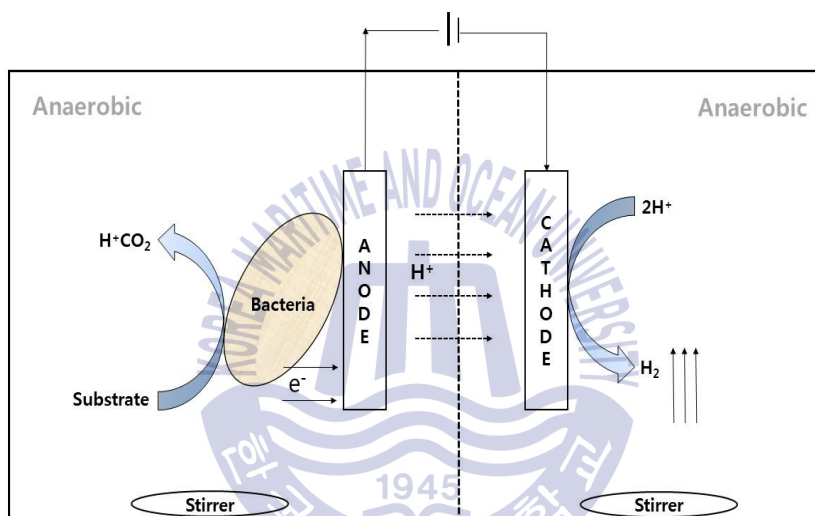


Fig 2.5 Schematics of two chamber H<sub>2</sub>-producing MECs.

2) 메탄생성 생물전기화학 혐기성소화(CH<sub>4</sub>-producing BEADs)

메탄생성 생물전기화학 혐기성소화는 전극의 전위를 제어하여 전극표면에서 부착성장하는 미생물들의 활성을 높이는 기술로서, Fig. 2.6과 같이 반응조 내부에 산화전극과 환원전극 그리고 이들을 연결하는 외부도선 및 외부전원으로 구성된다(Tartakovsky et al., 2011). 메탄생성 생물전기화학 혐기성소화의 산화전극은 전기활성 가진 미생물들이 부착성장하여 소화물에 있는 유기물질이나 유기산을 분해하여 수소이온과 이산화탄소를 생성하고 산화전극에 전자를 공급한다(식 2.8). 산화전극으로 공급된 전자는 외부도선을 통하여 환원전극으로 이동하여 산화전극에서 생성된 수소이온과 이산화탄소와 결합해서 메탄을 생성한다(식 2.9).

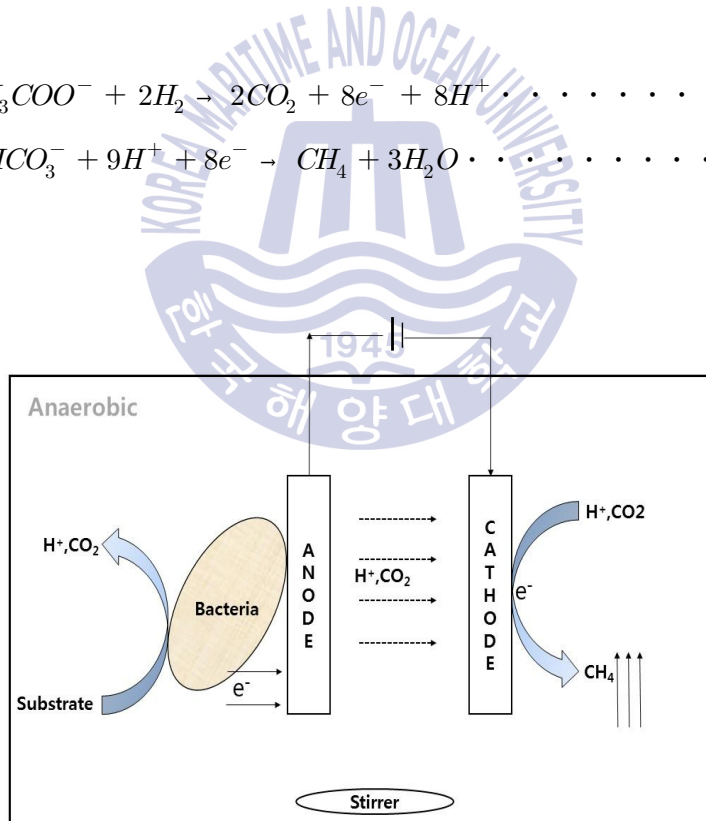
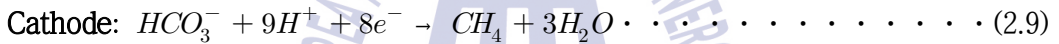
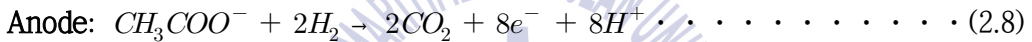


Fig 2.6 Schematics of single chamber CH<sub>4</sub>-producing MECs.

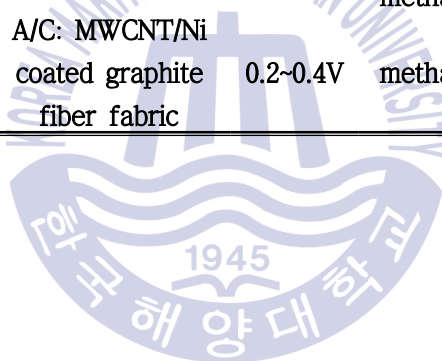
### 2.3.2 생물전기화학 혐기성소화(MECs)의 현황

기존의 재래식 혐기성소화는 유기물을 안정화시키는 동시에 부산물로 바이오 가스를 회수할 수 있는 그린기술로서 지난 100여년 이상 동안 하수슬러지 및 폐기물 처리에 널리 상용되어 왔다. 그러나, 혐기성소화는 고농도의 유기물 제거율이 낮고, 바이오 가스의 이산화탄소 함량이 높으며, 메탄생성균의 느린 정상속도와 소화조 내의 환경에 대한 민감성으로 인하여 공정이 불안정하다는 단점을 지니고 있다. 이러한 혐기성소화 기술의 단점을 극복하기 위하여 최근 10여년 동안 생물전기화학전지의 원리를 기반으로 하·폐수 처리 메탄 및 수소 생성 생물전기화학 혐기성소화가 개발되었다. 생물전기화학 혐기성소화는 고농도의 하·폐수를 처리함과 동시에 바이오가스를 생산할 수 있는 친환경적 대체 에너지 기술로 평가되고 있다. 그러나 현재 실험실 규모의 생물전기화학 혐기성소화는 높은 성능을 보이고 있지만 아직까지 현장 규모의 연구사례는 없는 상황이다. 생물전기화학 혐기성소화의 운전과 성능에서 가장 중요한 인자 중의 한 가지는 전극이다. 지금까지 Table. 2.3와 같이 생물전기화학 혐기성소화 연구에 사용된 전극들은 대부분 전기전도성이 낮거나 부식이 문제가 된 경우가 많아 실용화에 대한 어려움이 있기 때문에 실용화를 위해서는 전기전도성이 높고 부식문제가 없으며 경제성이 있는 전극물질을 개발하여야 한다



**Table 2.3** Electrode materials used, voltage applied and the main product of various MECs

Configuration	Electrode	Voltage	Product	Reference
Single chamber	A: graphite brush C: carbon cloth	0.3~0.9V	hydrogen	Wang et al., 2009
Single chamber	A: graphite brush C: stainless steel mesh	0.9V	hydrogen and methane	Rader and Logan, 2010
Two chamber	A: graphite C: granules	1.35V	methane	Villano et al., 2011
Two chamber	A: graphite C: granules	0.2V	methane	Villano et al., 2013
single chamber	A: Ti/Ru alloy C: mesh plates	1.4~1.8V	hydrogen and methane	Guo et al., 2013
single chamber	A/C: MWCNT/Ni coated graphite fiber fabric	0.2~0.4V	methane	Kim et al., 2015



### 2.3.3 생물전기화학 기술의 환경인자

#### 1) 전극

생물전기화학전지에서 효율적인 산화전극이 갖추어야 할 조건은 높은 i) 높은 생물친화도, ii) 미생물이 부착성장 할 수 있는 넓은 표면적, iii) 전기전도도, iv) 전극의 형태를 쉽게 제작할 수 있는 제조성, v) 생물학적 및 화학적으로 안정하는 내구성, vi) 저렴한 재료들이 있다(Song et al., 2016, Yoon et al., 2015). 생물전기화학전지의 환원전극은 전자수용체로서 산화전극으로부터 전달되어온 전자와 산화전극에서 생성된 이산화탄소나 수소이온과 만나서 수소나 메탄을 생성하는 반응이 진행된다. 이때 환원전극의 촉매는 반응속도를 촉진시킨다. 따라서 효율적인 환원전극반응을 위해서는 전자와 양성자 또는 이산화탄소가 바이오가스 생성을 촉진시키는 촉매가 위치한 반응지점에 동시에 공급되어야 한다. 환원전극이 원활하게 진행되도록 전자를 반응지점까지 공급하기 위해서는 고전도성의 재료를 사용하여 한다. 그리고 환원전극은 환원반응이 효율적으로 진행되도록 넓은 비표면적을 제공하여야 하며 내구성이 있어야 한다. 대부분의 탄소기반 물질들은 대체적으로 위의 요건을 만족시키는 환원전극재료이다. carbon paper, carbon plate, carbon cloth, graphite rod graphite granule, reticulated virified carbon(RCV), carbon nano tube(CNT) 등의 물질들이 환원전극재료로 널리 사용되어왔다(Woo and Song, 2010a, Woo and Song, 2010b).

#### 2) 전위차

생물전기화학전지에서 산화전극과 환원전극 사이에 일정한 전위차는 효율적인 운전을 위해 필요한 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 생물전기화학전지의 산화전극에 부착성장하는 전기적 활성을 가진 미생물은 전자공여체로서 유기물을 분해하여 전자는 산화전극에 양성자는 환원전극에 공급한다. 환원전극으로 이동한 양성자는 수소이온과 결합해서 수소가스 및 이산화탄소와 결합하여 메탄을 생성한다. 외부전원으로 전압을 인가할 때 전위차가 낮으면 생물전기화학

---

반응은 일어나지 않으며, 전위차가 너무 클 경우에는 물의 전기분해가 일어난다. Wang의 연구결과에 의하면 0.5~0.9V의 전위차를 인가하였을 때 수소가스 발생량이 가장 높았으며, 0.3~0.4V의 전위차를 인가하였을 때는 메탄가스 발생량이 높았다. 또한, 메탄생성반응이 일어나기 위한 환원전극의 이론적인 최소 전위는 -0.21 V(vs. SHE)이다(Wang et al., 2009).



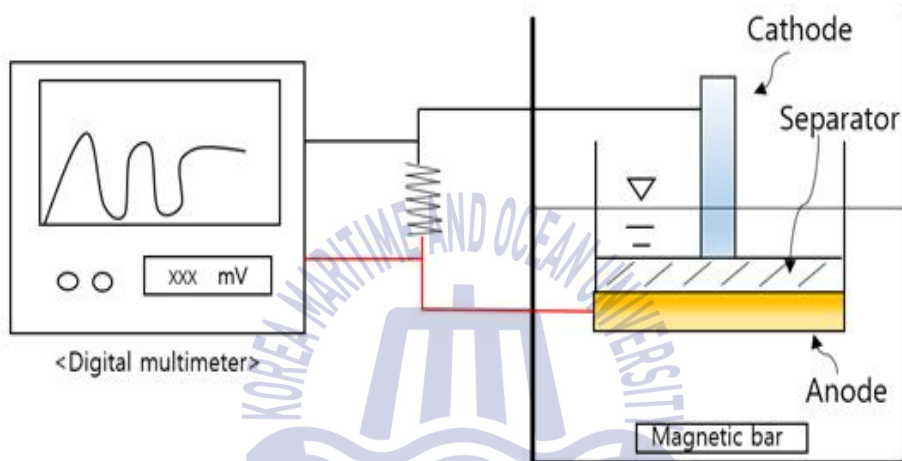
---

## 제 3 장 실험 재료 및 방법

### 3.1 실험 장치

#### 3.1.1 콜 타르 피치-니켈 결합제 반응조

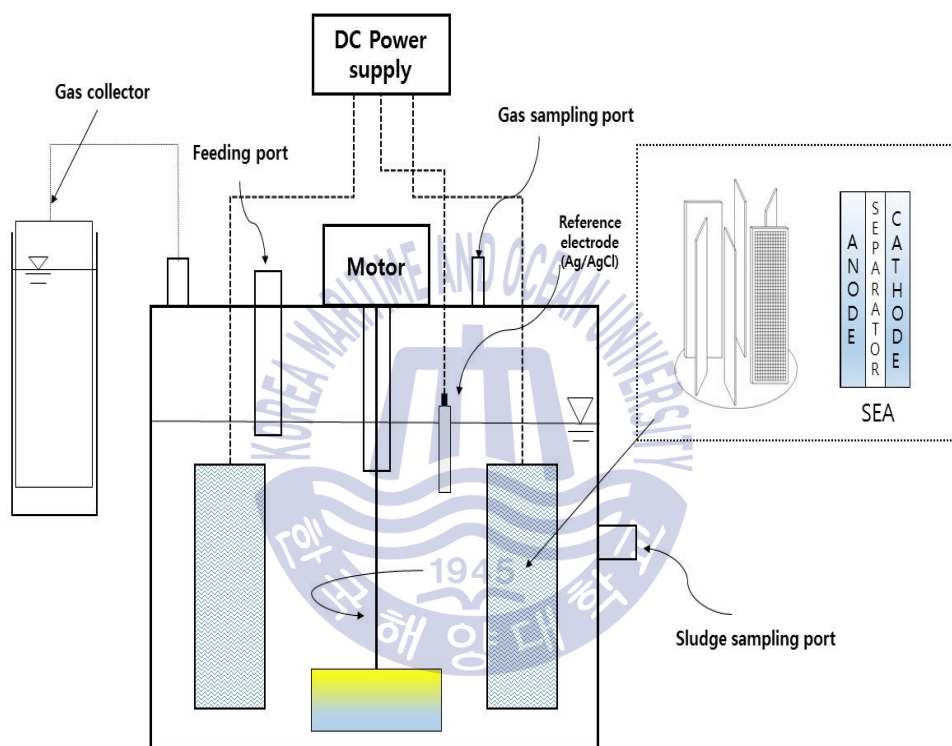
본 연구에서는 배지가 담긴 용기에 산화전극을 수평으로 설치하고 산화전극 상부에 분리막으로 사용된 폴리프로필렌 부직포를 겹친 후, 부직포와 수직으로 환원전극을 설치하였다(Fig. 3.1). 이 때 환원전극의 하부 1/3은 배지에 잠기도록 하였고 2/3은 대기중에 노출시켜 산화전극에서 생성된 양성자와 대기중의 산소의 공급이 원활하도록 하였다. 산화전극과 환원전극은 도선으로 연결하여 외부 회로를 구성하였으며, 회로에는  $30\ \Omega$ 의 외부저항을 설치하였다. 미생물연료전지가 설치된 반응조는  $35\ ^\circ\text{C}$  항온조에 설치하였으며, 운전하는 동안 반응조 내용물은 마그네틱 바(300rpm)를 이용하여 교반하였다.



**Fig. 3.1** Schematic diagram of batch Bioelectrochemical reactor for electrode study.

### 3.1.2 생물전기화학 혐기성소화 반응조

본 연구에서는 혐기성소화조에 생물전기화학 시스템을 적용한 생물전기화학적 혐기성소화(Bioelectrochemical Anaerobic Digestion, BEAD)의 성능을 평가하기 위해 생물전기화학 혐기성소화 반응조를 제작 및 실험하였다. 아크릴 수지로 제작된 생물전기화학 혐기성소화 반응조(Fig. 3.2)는 총 부피 15L, 유효부피 10L로 가스 샘플링구, 가스포집구, 슬러지 유입구를 반응조 덮개에 설치하였고 전동모터는 덮개 상판에 설치 후 전동모터에 연결된 교반기 구동축은 반응조 덮개의 중심부분에 부착하였다. 교반기 구동축이 부착된 구멍과 슬러지 유입구를 통한 외부공기의 유입을 막기 위해 아크릴 관이 반응조 내용물에 잠기도록 하여 반응조 덮개 안쪽에 부착하였다. 또한 실험이 진행되는 동안 소화 상태를 관찰하기 위해서 반응조 중간에 슬러지 샘플링이 가능한 벨브를 설치하였고, 발생가스를 정량하기 위하여 가스포집구와 연결된 수위변위식(Water Displacement) 가스포집기를 설치하였으며, 가스포집기에는 황산( $H_2SO_4$ )을 이용하여 pH 2 이하로 산성화시킨 포화염수(NaCl)를 충전하여 생성된 바이오 가스의 재용해를 막았다. 생물전기화학 혐기성소화 반응조는  $35 \pm 2$  °C로 제어되는 항온실에 설치하여 혐기성소화 반응이 진행되는 동안 일정한 온도가 유지되도록 하고 약 80 rpm으로 교반시켜 반응조 내용물의 완전혼합 상태가 유지되도록 실험을 진행하였다.



**Fig. 3.2** Schematic diagram of a lab scale bioelectrochemical anaerobic digester.

### 3.1.3 콜 타르 피치-니켈 결합제 전극제조

다중벽탄소나노튜브(Multi-wall Carbon nanotube, MWCNT; Carbon Nano-material Technology Co., Ltd., Pohang, Korea)는 표면의 불순물을 제거하고 친수성을 향상시키기 위해 농질산 용액(60 % v/v)에 침지시킨 후 5분간 초음파 처리하였으며, 흐르는 수돗물을 이용하여 pH 7~8이 될 때까지 세척한 뒤 105 °C의 건조기(drying oven; UP600, Memmert, DE., Germany)에 12 시간동안 건조하였다. 팽창흑연(Exfoliated Graphite, EG)은 산처리 된 입상흑연(Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)을 극초단파기(KR-B151(600W)., Daewoo Co., Korea)에서 10초간 처리하여 산화된 팽창흑연(Exfoliated Graphite Oxidation)을 준비한 후, pH 7~8이 될 때까지 흐르는 수돗물에 세척하여 건조시켰으며, 표면을 환원시키기 위해 Song 등의 방법으로 증류수와 하이dra진(80%, Chameleon Analytical Reagent, Japan)을 1000:1 비율로 혼합한 용액에 주입한 뒤 초음파로 20분간 처리하여 건조하였다(Song et al., 2012). 톨루엔(Toluene) 용액 50 mL에 CTP 2.8 g 및 CTP 8 g을 각각 주입하여 30분간 초음파처리를 CTP 산화전극 결합제 CTP70와 CTP200을 하여 준비하였으며, 톨루엔(Toluene) 용액 50 mL에 CTP 4 g과 에탄올 100 mL에 6수화 염화니켈( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.1 g 및 6수화염화니켈 0.2 g 주입하고 30분간 초음파처리하여 Ni을 함유한 CTP 결합제 CTP-Ni2.9와 CTP-Ni5.9 용액을 준비하였다.

산화전극은 에탄올(Ethyl alcohol) 200mL에 팽창흑연 2 g과 다중벽탄소나노튜브 4 g 그리고 결합제(CTP70, CTP200, CTP-Ni2.9, CTP-Ni5.9)를 혼합한 후, 30분간 초음파처리를 하여 슬러리상 용액을 제조하였으며, 8 cm<sup>2</sup>(2 cm X 4cm)의 스테인리스 망(#30, STS 316L)에 스크린 프린팅법으로 부착시키고 열압착하여 제작하였으며 계면활성제를 이용하여 친수성을 개선하였다(Song et al., 2014, Song et al., 2012). 또한, 대조구로서 나피온(Nafion Polymer Dispersion, D2021., Dupont Co., USA) 용액 8 mL를 결합제로 사용하여 동일한 방법으로 산화전극을 완성했다. 환원전극(Air Cathode)은 질산으로 전처리 된 MWCNT 4 g과 EG 2 g에 CuPc 0.5 g, FePc 0.5 g,  $\text{KMnO}_4$  2 g을 혼합한 뒤 10배 희석한 PTFE 용액 80 mL, 수산화암모늄 (Ammonium hydroxide, 25 %v/v.) 200 mL, 에탄올 200 mL에 증류수 500 mL를 넣고 1시간 동안 극초단파처리 후 나피온 용액 8 mL



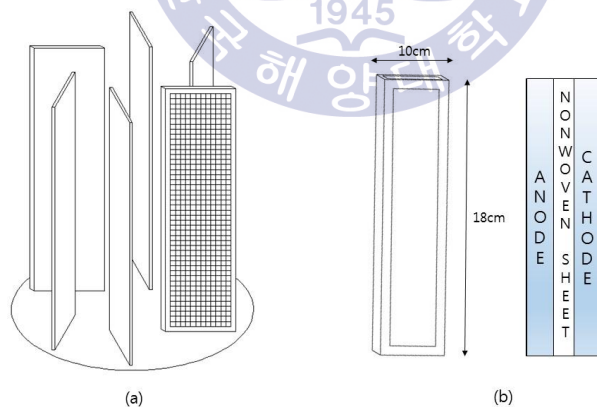
와 400 mL을 혼합하고 30분간 초음파 처리하여 슬러지상 용액을 만들었으며, 32 cm<sup>2</sup>(4 cm X 8 cm)의 스테인리스 망(#30, STS 316L)에 스크린 프린팅법으로 부착시키며 열압착하여 제작하였다(Song et al., 2014).

### 3.1.4 생물전기화학 혐기성소화 전극의 제조와 설치

본 연구에서는 흑연직물섬유(Graphite fiber fabric, GFF, Samjung C&G Co., Korea)의 표면에 6수화 염화니켈( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 전기영동법(Electrophoretic deposition, EPD)으로 고정하고, 다중벽탄소나노튜브(Multi-wall Carbon nanotube, MWCNT)와 팽창흑연(Exfoliated Graphite, EG)을 콜 타르 피치(Coal tar pitch, CTP) 바인더와 혼합하여 제조된 슬러지상 용액을 스크린 프린팅법으로 부착시키며 열압착하여 내구성이 높고 비표면적과 전도성이 우수한 전극을 제작하였다. GFF는 직경 5~10 $\mu\text{m}$ 의 탄소섬유로서 내구성이 강하고 비표면적이 넓지만 전도성이 낮고, 표면이 소수성이라는 단점이 있다. 다중벽탄소나노튜브와 팽창흑연은 높은 전도성을 가지고 있지만 표면이 소수성이라는 단점이 있다. 흑연직물섬유와 다중벽탄소나노튜브는 표면의 불순물을 제거하고 친수성을 향상시키기 위해 농질산 용액(60% v/v)에 침지시킨 후 5분간 초음파 처리하였으며, 흐르는 수돗물을 이용하여 pH 7~8이 될 때까지 세척한 뒤 105 °C의 건조기(drying oven; UP600, Memmert, DE., Germany)에 12시간 동안 건조하였다. 팽창흑연은 산처리된 입상흑연(Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)을 극초단파기(KR-B151 (600W), Daewoo Co., Korea)에서 10초간 처리하여 산화된 팽창흑연을 준비한 후, pH 7~8이 될 때까지 흐르는 수돗물에 세척하여 건조시켰으며, 표면을 환원시키기 위해 (Song et al., 2014)의 방법으로 증류수와 하이드라진(80%, Chameleon Analytical Reagent, Japan)을 1000:1 비율로 혼합한 용액에 주입한 뒤 초음파로 20분간 처리하여 건조하였다. 바인더(binder)는 톨루엔(Toluene) 용액 50 mL에 CTP 4 g을 주입하여 30분간 초음파처리를 하고 에탄올(Ethyl alcohol) 200 mL에 다중벽탄소나노튜브 4 g과 팽창흑연 2 g을 혼합한 후, 30분간 초음파처리를 하여 슬러지상 용액을 제조하였다(Yoon et al., 2015). 산화전극과 환원전극은 동일한 방법으로 주재료인 전처리된 흑연직물섬

유의 전기영동에 사용된 용액은 증류수 1000 mL에 6수화 염화니켈 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 4.05 g을 용해시켜 제조하였다. 이 때 전이금속인 니켈은 흑연직물섬유 표면에 코팅되어 전도성을 개선시키기 위해 사용하였다. 흑연직물섬유 표면 개질을 통한 전기영동 실험에서는 작업전극으로 흑연직물섬유를 사용하였으며, 대전극으로 동일한 면적의 스텐리스망(#30, STS 316L)을 사용하였다. 작업전극과 대전극은 용액 내에서 평행하게 설치하고 두 전극 사이에 30V의 전압을 인가하여 흑연직물섬유 표면에 니켈을 코팅시킨 후 200 °C에서 열처리를 하여 전극을 완성하였다. 전기영동 처리후, 바인더인 슬러리상 용액을 스크린 프린팅법으로 부착시켜 열압착하여 제작하였으며 계면활성제를 이용하여 전극 표면 친수성을 개선하였다(Song et al., 2014).

제작된 산화전극( $0.18 \text{ m}^2$ )과 환원전극( $0.18 \text{ m}^2$ )은 Fig. 3.3a와 같이 아크릴로 제작된 틀에 산화전극과 환원전극 사이에 부직포(Polypropylene non-woven sheet)를 분리막으로 사용하여 일체형(Fig. 3.3b)으로 고정하였다. 전극의 배치는 Fig. 3.3a와 같이 반응조 내의 내용물을 교반시 최대한 유체의 흐름을 방해하지 않도록 하였다.



**Fig. 3.3** Configuration of (a) separator and electrode assembly (SEA) and (b) SEA design.

### 3.2 식종슬러지 및 음식물쓰레기

식종슬러지는 부산 S 하수종말처리장의 중온 혐기성소화 처리된 슬러지를 채취하여 1 mm 체로 체거름한 후 24시간 4 °C에 냉장보관 후, 침전된 슬러지만을 사용하였다. 음식물쓰레기는 교내 교직원식당의 잔여 음식물쓰레기를 채취하여 동물 뼈와 국물을 제거한 뒤 수돗물과 무게비 1:1로 혼합분쇄하여 3 mm 체로 체거름하여 시료의 변성을 막기 위해 반응조에 주입되기까지 최대 4주간 4°C로 냉장보관하며 사용하였다. 식종슬러지와 음식물쓰레기의 pH, Alkalinity, TVFA, TS, VS, TCOD, SCOD 등의 기초성상은 Standard methods(20th)에 따라 분석하였으며 Table. 3.1은 식종슬러지와 음식물쓰레기의 물질분석 값이다.



Table 3.1 Characteristics of food waste and seed sludge

Characteristics	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	VFA (mg/L as HAc)	TS (g/L)	VS (g/L)	TCOD (g/L)	SCOD (g/L)
Food Waste	4~3.8	-	3550	121	131	139	71
Seed Sludge	7.5	5243	500	28	16	19	0.466

### 3.3 운전조건

#### 3.3.1 콜 타르 피치-니켈 결합제 반응조 운전

초기 운전시 산화전극에 미생물을 식종하기 위하여 반응조 유효부피 7:3으로 인공폐수와 식종슬러지를 주입하였다. 식종슬러지는 Y 하수종말처리장에서 채취한 활성슬러지로서 체거름한 후 사용하였다. 실험에 사용한 배지는 아세트산 나트륨 1 g/L, 염화암모늄 0.31 g/L, 염화칼륨 0.13 g/L, 제2인산염나트륨 6.93 g/L, 제1인산염나트륨 5.62 g/L, 미네랄 0.25ml/L, 비타민 0.5ml/L을 이용하여 제조하였다(Wang et al., 2011). 미생물연료전지를 운전하는 동안 컴퓨터에 연결된 디지털멀티미터(Digital multimeter, DMM, Keithley 2700, Keithley Instruments Inc., Ohio, USA)을 이용하여 미생물연료전지에 발생하는 전압을 30분 간격으로 관측하였으며, 전압이 20 mV 이하로 떨어졌을 때 기질이 고갈된 것으로 판단하고 새로운 배지로 교환하였다(Song et al., 2014).

#### 3.3.2 생물전기화학 혐기성소화 반응조 운전

운전 초기에 식종슬러지 70%, 음식물쓰레기 30%를 주입하였으며, 반응조의 내용물을 교반하며 질소가스를 20분간 주입하여 산소를 제거하였다. 온도 제어는 35°C가 유지되는 항온실에 반응조를 설치하였다. 실험구로 외부직류전원 두 채널을 이용하여 Fig. 3.4과 같이 도선을 연결하여 산화전극은 -250 mV(vs. Ag/AgCl), 환원전극은 -550 mV(vs. Ag/AgCl)로 일정한 전위를 고정하여 실험을 진행하였다. 초기운전 시 유기물 부하량(organic Loading Rate, OLR(VS g/L.d))은 0.704로 하였으며, 반응조가 안정화되었을 때 유기물 부하량을 0.98, 1.97, 4.25로 점차 높이면서 실험을 진행하였다. 음식물쓰레기의 주입은 매일 같은 시간에 일정량의 내부 슬러지를 채취하고 같은 양의 음식물쓰레기를 주입하였다. 산화전극과 환원전극에 각각 일정한 고정전위를 인가하였을 때의 총 바이오가스발생량 및 메탄함량, 유기물 제거율과 전류의 변화 등을 관측하며 반응조의 성능을 평가하였다.

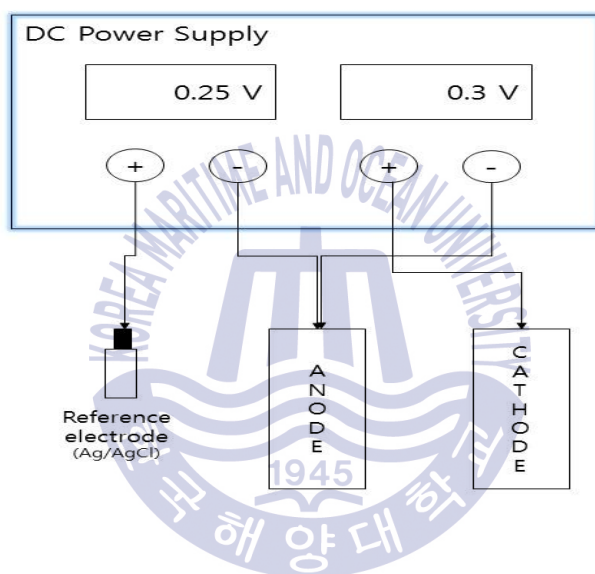


Fig. 3.4 Arrangement of anode, cathode and reference electrode connected to the terminals of DC Power supply.

### 3.4 분석과 계산

#### 3.4.1 콜 타르 피치-니켈 결합제 전극의 성능 평가

미생물연료전지를 운전하는 동안 관측전압이 일정하게 유지되었을 때 외부회로를 개방하여 개회로전압(Open circuit voltage, OCV)을 측정하였으며, 외부저항을 1,000  $\Omega$ 에서 10  $\Omega$ 까지 수작업으로 변화시키면서 안정화된 전압을 측정하는 방법으로 분극실험을 수행하여 전류-전압곡선을 얻었다(Song et al., 2014). 이때 전류(I)는 측정된 전압(V)을 외부저항으로 나누어 계산하였고, 전력 밀도(P)는 전류(I)와 전압(V)을 곱한 값을 전극면적으로 나누어 계산하였다. 결합제의 종류에 따른 미생물연료전지의 내부저항( $R_{in}$ ) 구성성분들의 특성을 살펴 보기 위하여 분극실험으로부터 얻은 전류-전압 결과를 아래 식 (3.1)의 전압강하곡선에 비선형회귀분석법으로 곡선접합하였다.

$$V = V_{OC} - (a + b \times \ln I) - I \times R_{ohmic} - c \times \ln \frac{I_L}{I_L - I} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3.1)$$

비선형회귀분석은 Matlab(R2010b, The mathworks, Inc., MA, USA)의 curve fitting tool box 3.0을 사용하였다(Song et al., 2014).

여기서, V는 전압(V), VOC는 개회로전압(V), a와 b는 활성손실상수이며, I는 전류(mA),  $R_{ohmic}$ 은 오음저항( $\Omega$ ), c는 분극손실상수,  $I_L$ 은 한계전류(mA)이다. 또한, 활성화저항( $R_{act}$ )은  $(a + b \times \ln I)/I$ 로부터 구하였으며, 분극저항( $R_{conc}$ )은  $(c \times \ln \frac{I_L}{I_L - I})/I$ 를 이용하여 계산하였다.

### 3.4.2 콜 타르 피치-니켈 결합제 전극의 표면 미생물 촬영

실험 종료 후 산화전극 시편(0.5 cm<sup>2</sup>)을 에탄올 10%에서 100%까지 10%씩 증가시킨 용액에 각각 2분씩 침지시켜 탈수시켰으며, 90초 동안 나노단위의 백금 입자를 코팅 후, 액화 이산화탄소에 10분간 침지시키고 31.5 °C에서 기화시킨 후, 전자현미경(Scanning electron microscopy image, SEM, JSM-6700F, JEOL Ltd., Japan)을 이용하여 산화전극 표면의 부착성장한 미생물의 형상을 조사하였다.

### 3.4.3 생물전기화학 혐기성 소화 반응조 슬러지 순환전압전류실험

생물전기화학 혐기성소화 슬러지의 순환전압전류실험은 전기활성을 가진 미생물이 전극표면뿐만 아니라 반응조 내용물에도 존재 유무를 확인하기 위해 정량의 생물전기화학 혐기성소화 슬러지를 채취 후 순환전압전류실험을 이용하여 식종 슬러지와 비교실험 평가하였다. 실험은 슬러지를 전해질로 사용하고 작업 전극은 스테인리스 망(1 cm<sup>2</sup>), 대전극은 탄소판(carbon plate; 4 cm<sup>2</sup>), 기준전극은 Ag/AgCl을 사용하여 전위범위는 -0.1 ~ 0.1 V, 훔기속도는 10 ~ 200mV/s 조건이었다(Rahimnejad et al., 2013, Yuan et al., 2011).

### 3.4.4 생물전기화학 혐기성소화 반응조 운전 성능 평가

생물전기화학 혐기성소화 반응조의 혐기성소화 성능을 평가하기 위해 동일한 시간에 반응조에서 발생된 바이오가스를 1일 1회 정량하였으며, 발생된 가스의 성분 분석은 열전도도 검출기가 장착된 GC(GowMac Series 580, Porapak Q 6ft×1/8" SS)을 이용하여 1일 1회 분석하였다. 측정된 각각의 가스 발생량은 아래식 (3.2)을 이용하여 정상상태(Standards temperature pressure, STP)로 환산하였다. 또한 생물전기화학 혐기성소화 반응조 내용물을 정량 채취하여 Standard Methods(2005)에 따라 pH, 알칼리도를 2일 1회 분석하였다. TVFA 농

도는 APHA(1999)의 적정법을 이용하여 2일 1회 분석하였으며, VFA의 정상은 UV 검출기가 장착된 HPLC(DX-500, Aminex HPX-87H)를 이용하여 반응조 운전이 안정화된 상태와 불안정한 상태의 내용물을 채취하여 분석하였고, TCOD, SCOD, TS, VS는 Standard Methods(2005)에 따라 주 4회 분석하였다.

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

$T$ : Temperature of Bioelectrochemical anaerobic digestion reactor

$W$ : Water vapor pressure at Temperature,  $T$

### 3.4.5 생물전기화학 혐기성소화 반응조 공정 평가

생물전기화학 혐기성소화조의 에너지 효율(Energy efficiency)은 소모된 전기 에너지(Electrical energy)와 제거된 COD의 합에 대한 메탄으로 회수된 에너지(Energy recovered as methane)의 백분율로서 식(3.3)과 같이 계산하였다.

$$\eta_T(\%) = \frac{W_{CH_4}}{W_E + W_S} \times 100 \quad (3.3)$$

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( $\Delta G_{CH_4} = -818kJ/mol$ )으로부터 구하였으며,  $W_E(=C \times E_{APP})$ 는 소모된 전기에너지량(kJ/day)이다. 이때  $C$ 는 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,  $\Delta G_S$ 는 포도당이 물과 이산화탄소로 산화될 때의 자유에너지변화량( $\Delta G_S = -2870kJ/mol$ )이다(Kim et al., 2015, Song et al., 2016).



## 제 4 장 실험 결과 및 고찰

### 4.1 전극성능에 대한 콜 타르 피치-니켈 결합제의 영향

#### 4.1.1 생물전기화학 반응조의 전력생산

산화전극의 제작에 사용된 CTP결합제 종류에 따른 회분식 미생물연료전지의 관측 전압은 Fig. 4.1과 같다. 식중 이후 관측전압은 약 1일간의 초기 지체기를 보였으나, 지체기 이후 관측 전압은 산화전극의 종류에 무관하게 최대값까지 가파르게 증가하였다. 전압증가속도는 CTP-Ni5.9이 가장 빨랐으며, CTP-Ni5.9, CTP70, CTP-Ni2.9, CTP200, Nafion 순이었다. 이때 최대전압은 증가속도에서와 같이 CTP-Ni5.9이 약 0.165 V로 가장 높았으며, CTP70과 CTP-Ni2.9는 약 0.146 V로 큰 차이가 없었고, 대조구로 사용한 Nafion결합제의 경우 0.104 V로 가장 낮았다. 그러나, 초기운전 기간동안의 최대전압은 일정하게 유지되지 않고 다소 불안정하였다. 이것은 산화전극의 표면에서 부착성장하는 전기적 활성을 가진 미생물막이 성숙되지 않은 결과로 보여진다(Song et al., 2014). 약 3.8일이 경과한 시점에 관측전압이 20 mV 이하로 급격히 감소하였다. 따라서, 기질이 고갈된 것으로 판단하고 배지를 교체하였으며, 시간에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. 같은 방법으로 미생물연료전지를 2회분기 동안 더 운전하였으나 전압의 거동은 큰 차이가 없었다. 따라서 미생물 연료전지가 정상상태에 도달하였다고 판단하였다. 이때 미생물연료전지의 최대전압은 CTP-Ni5.9이 약 0.148 V로 가장 높았고, CTP-Ni2.9는 약 0.133 V, CTP70은 약 0.131 V ,그리고 CTP200은 약 0.127 V이었다. 대조구인 Nafion을 산화전극의 결합제로 사용한 미생물연료전지의 경우 관측 최대전압은 약 0.087 V로 가장 낮았다. 이 결과는 CTP결합제로 이용하여 제작한 산화전극의 생물친화도가 상대적으로 높다는 것을 의미한다(Huang et al., 2015, Song et al., 2014, Liu et al., 2013).

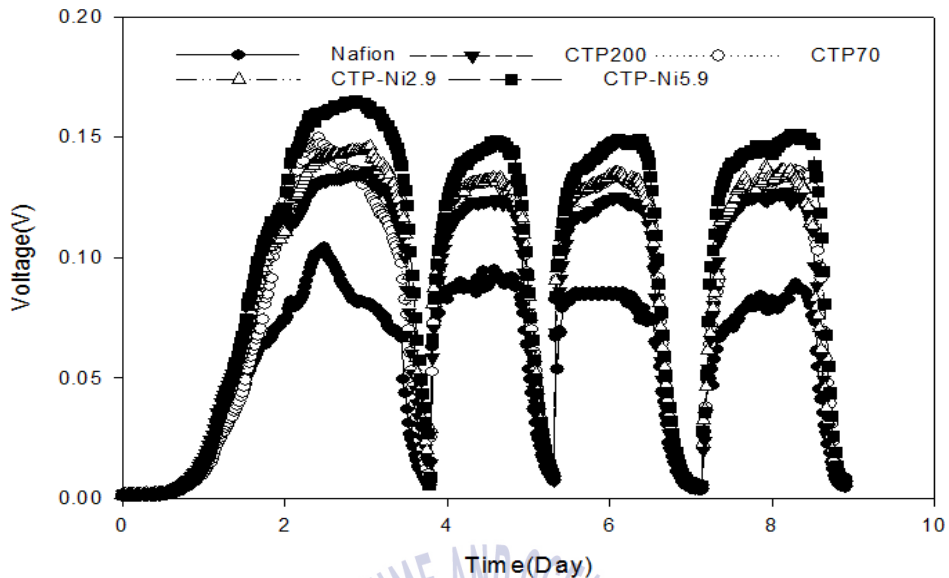


Fig. 4.1 Voltage changes for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni contents in the binder.

또한, 산화전극 개질에 사용된 CTP결합제의 성능에 미치는 정도를 조사하기 위하여 회로를 개방하였으며, 5시간 뒤 OCV값이 일정하게 유지되었을 때, 각 산화전극과 환원전극의 전위를 측정하고, 분극실험을 실시하였다. Fig. 4.2의 분극곡선에서 미생물연료전지의 산화전극 개질에 사용한 결합제 종류에 따른 최대전력밀도는 CTP-Ni5.9이  $738.1 \pm 10 \text{ mW/m}^2$ 로서 가장 높았으며, CTP-Ni2.9와 CTP70은 약  $640 \pm 10 \text{ mW/m}^2$ 으로서 큰 차이가 없었다. 대조구인 Nafion결합제를 사용한 경우는 최대 전력밀도는  $596.7 \pm 10 \text{ mW/m}^2$ 로 가장 낮았다(Table 4.1). 이 때 미생물연료전지의 산화전극 및 환원전극의 OCV는 각각  $-0.497 \sim -0.481 \text{ V}$ 와  $0.203 \text{ V}$ 로서 큰 차이가 없었고, 미생물연료전지의 OCV 또한  $0.694 \sim 0.7 \text{ V}$ 로 비슷한 값이었다(Table. 4.1). Fig. 4.2의 전류-전압 곡선에서 미생물연료전지의 결합제에 따른 전압강하는 CTP-Ni5.9이 가장 작았으며, CTP70과 CTP-Ni2.9 그리고 CTP200 순서로 증가하였으나 이들 사이의 차이는 작았다. 그러나, Nafion을 산화전극 결합제로 사용된 대조구의 경우 가장 큰 전압강하를 보였다. Fig. 4.3에서는 Fig. 4.2에서 보여주는 미생물연료전지의 전압강하가 주로 산화전극에 의한 것임을 보여주고 있다.

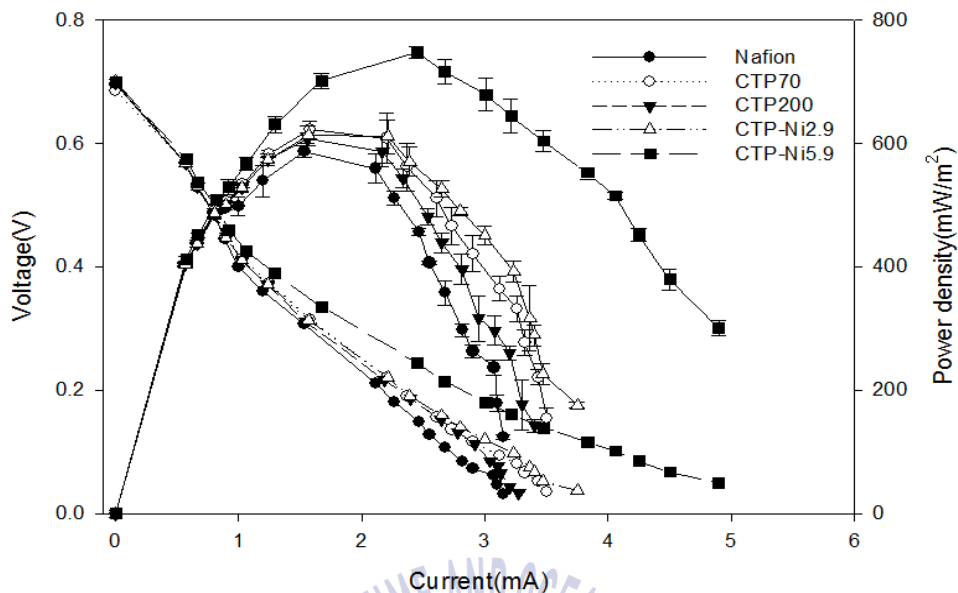


Fig. 4.2 Polarization curves for the MFCs with anodes containing different CTP and Nickel contents in the binder.

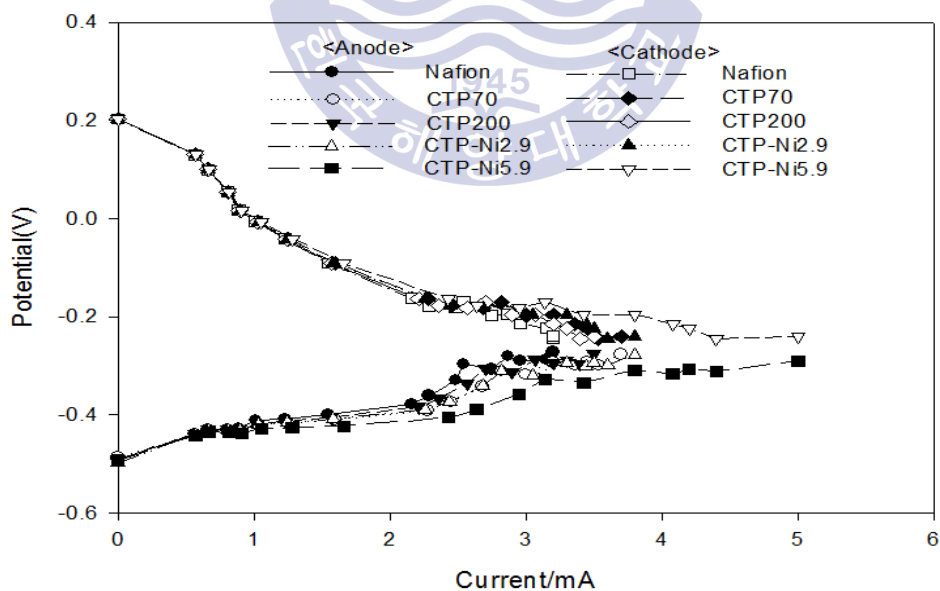


Fig. 4.3 Polarization curves for the MFC with anodes containing different CTP and Nickel contents in the binder.

**Table 4.1** Open circuit voltages and power densities for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni content in the binder

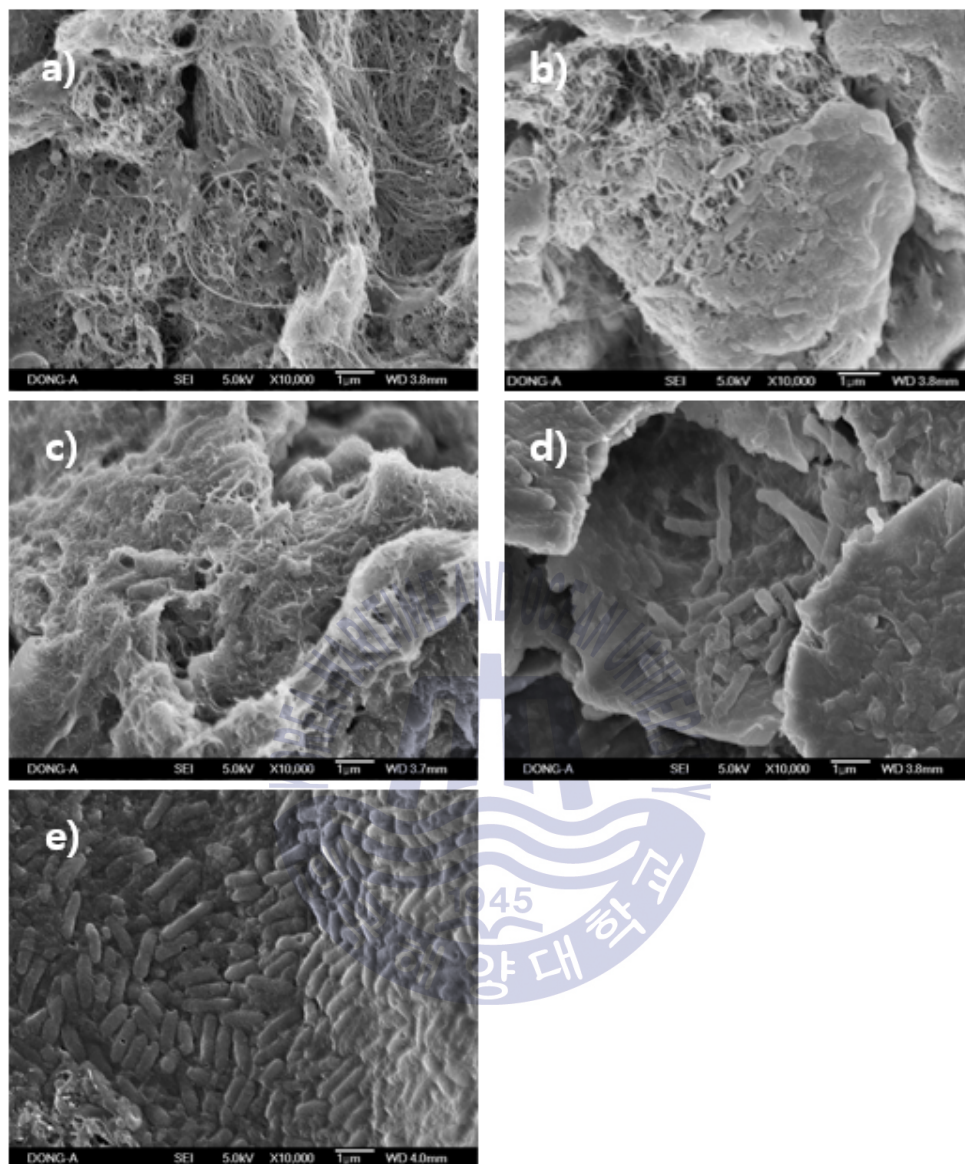
Anode	OCV <sub>anode</sub> (V)	OCV <sub>cathode</sub> (V)	OCV <sub>cell</sub> (V)	Max Power density(mW/m <sup>2</sup> )
Nafion	-0.491	0.203	0.694	596.7±10
CTP70	-0.487	0.203	0.694	649.8±10
CTP-200	-0.491	0.203	0.690	616.2±10
CTP-Ni2.9	-0.497	0.203	0.700	638.4±10
CTP-Ni5.9	-0.492	0.203	0.695	738.1±10



#### 4.1.2 콜 타르 피치-니켈 결합제 전극표면의 미생물

Fig. 4.4에서는 산화전극 표면의 전자현미경 사진이다. 산화전극 표면에 부착 성장하는 미생물들은 산화전극 제작에 사용한 결합제의 종류에 무관하게 막대 형이었으나, 서식밀도에서 차이를 보였다.

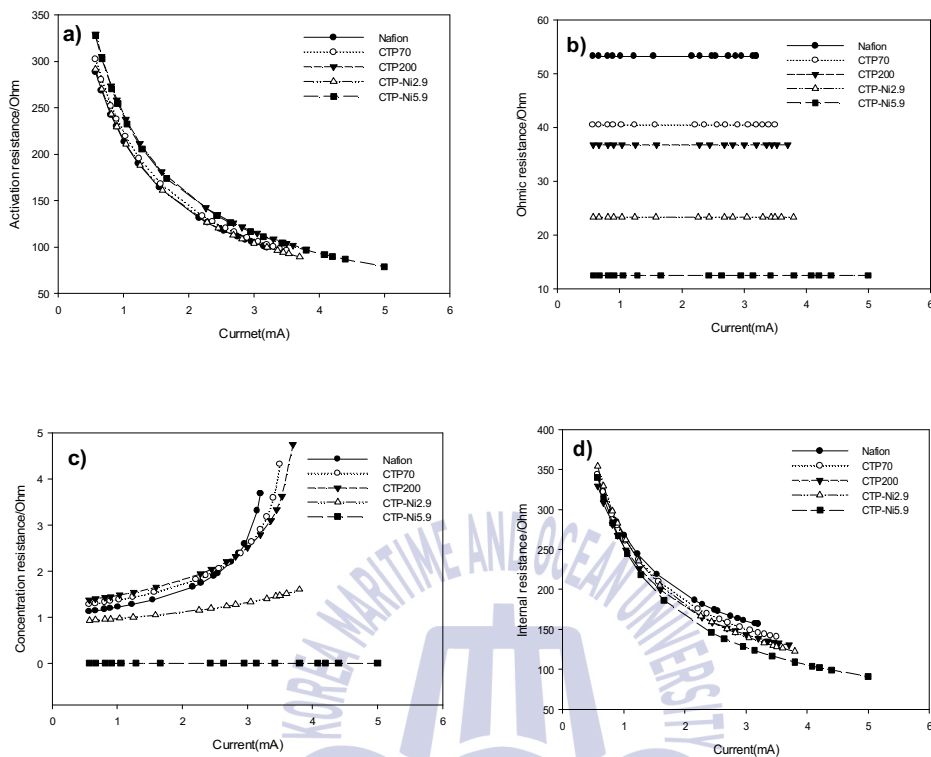
Fig. 4.4a는 Nafion 결합제로 제작한 산화전극의 표면사진으로서 MWCNT가 전극표면의 대부분을 뒤덮고 있었으며, 미생물들은 MWCNT덩이들 사이에 드문 드문 관찰되었다. CTP70 결합제로 제작된 산화전극 표면에는 MWCNT가 노출된 영역과 미생물막으로 뒤덮인 영역이 혼재되어 있었다(Fig. 4.4b). CTP200 결합제로 제작된 산화전극은 CTP 결합제와 MWCNT가 잘 혼합이 되어있는 형상을 보였지만, 미생물의 서식밀도는 CTP70 보다 낮았다(Fig. 4.4c). CTP-Ni2.9 또는 CTP-Ni5.9 결합제로 제작된 산화전극 표면은 대부분이 미생물막으로 조밀하게 뒤덮혀있었다(Fig. 4.4d, Fig. 4.4e). 그러나, CTP-Ni5.9의 산화전극 표면의 미생물 서식밀도가 다소 높았다. 이 결과는 CTP 결합제의 경우 생물친화도가 높다는 것을 의미하며 CTP 결합제에 Ni 함량이 증가할수록 전기적 활성을 가진 미생물들이 서식하기 좋은 환경임을 의미한다(Liu et al., 2013).



**Fig. 4.4** SEM images of microorganisms attached on the anode surfaces containing different CTP and Ni contents in the binder a) Nafion, b) CTP70, c) CTP200, d) CTP-Ni2.9, and e) CTP-Ni5.9(magnification x10,000).

### 4.1.3 콜 타르 피치-니켈 전극의 내부저항

산화전극 결합체에 사용된 CTP와 Ni 함량이 미생물연료전지의 내부저항 구성성분들에 미치는 영향을 평가하기 위하여 전류-전압 곡선을 해석하였다. 전류의 흐름이 없는 개회로상태의 활성화저항은 대단히 높았으나 전류가 증가함에 따라 지수적으로 감소하였고, 최대전력밀도에서 산화전극 결합체에 사용된 CTP와 Nickel의 함량에 따른 활성화저항은 CTP200(167.81  $\Omega$ ) > Nafion(164.19  $\Omega$ ) > CTP-Ni2.9(142.13  $\Omega$ ) > CTP-Ni5.9(133.72  $\Omega$ ) > CTP70 (126.49  $\Omega$ ) 순으로서 CTP의 함량이 낮고, Nickel 함량이 높을수록 활성화저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4.5a). 오음저항은 Fig. 4.5b에서 보는 바와 같이 전류에 따른 변화 없이 일정한 값을 보였으나 전도성 고분자인 Nafion을 결합체로 사용한 경우 53.23  $\Omega$ 로 가장 높았다. 비전도성 물질인 CTP 4 g에 Ni 0.2 g을 혼합하여 결합체 CTP-Ni5.9로 사용한 경우 오음저항이 12.47  $\Omega$ 로 가장 낮았다(Table 4.2). 산화전극 제작에 사용된 결합체에 따른 총 내부저항은 최대 전력 밀도에서와 같이 CTP-Ni5.9이 146.2  $\Omega$ 로서 가장 낮았으며, CTP-Ni2.9와 CTP70은 165~167  $\Omega$ 로서 큰 차이가 없었다. 그러나, CTP200과 대조구로 사용한 Nafion의 경우 각각 210  $\Omega$  및 219  $\Omega$ 로서 다른 결합체를 사용한 경우보다 높았다. 본 연구에서 한계전류는 대조구인 Nafion을 결합체로 사용한 경우 3.2mA로 가장 작았고, CTP70은 4.74 mA, CTP200은 4.31 mA이었다. CTP-Ni2.9와 CTP-Ni5.9은 한계전류가 5 mA 이상에서 결정되는 것으로 평가되었다. 따라서, 계면처리 된 CTP결합체에 Ni을 혼합한 복합결합체는 다른 산화전극과 달리 미생물부착 균집도가 월등히 높아 산화전극 표면에 부착된 미생물에 공급되는 기질의 양이 다른 전극보다 제한이 없기 때문에 한계전류 증가에 가장 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.



**Fig. 4.5** Behaviors of internal resistance components with current for MFCs with different cathodes: a) activation resistance, b) ohmic resistance, c) concentration resistance, and d) total internal resistance.

**Table 4.2** Internal resistance distribution at maximum power densities for the MFCs with containing different CTP and Nickel contents in the binder

Anode	$R_{act}(\Omega)$	$R_{ohm}(\Omega)$	$R_{conc}(\Omega)$	$R_{in}(\Omega)$
Nafion	164.19	53.23	1.378	218.79
CTP70	126.49	36.75	1.939	165.18
CTP200	167.81	40.85	1.539	209.83
CTP-Ni2.9	142.13	23.32	1.145	166.61
CTP-Ni5.9	133.72	12.47	0.002	146.19



## 4.2 생물전기화학 혐기성 반응조의 성능

### 4.2.1 생물전기화학 혐기성소화조의 상태변수(pH, 알칼리도, VFAs)

본 연구에서는 생물전기화학 혐기성소화조의 초기운전을 0.70 g VS/L.d에서 시작하였으며, 소화조의 상태가 안정화되었을 때 단계적으로 유기물부하율을 증가시켰다. 전체운전기간 동안 유입 음식물쓰레기의 pH는 3.46~3.77으로 산성이었으나, 초기운전 이후 유기물 부하율 1.97 g VS/L.d 까지 생물전기화학 혐기성소화조 유출수의 pH는 pH 7.1~7.8의 범위에서 매우 안정한 값을 유지하였다(Fig. 4.6a). 초기운전 직후 생물전기화학 혐기성소화조의 알칼리도는 4.0 g/L as CaCO<sub>3</sub>이었으나 15여 일 운전하는 동안 11.5 g/L as CaCO<sub>3</sub>까지 빠르게 증가하였다(Fig. 4.6b). 이후 유기물 부하율 1.97 g VS/L.d 까지 알칼리도는 약 11~12 g/L as CaCO<sub>3</sub> 범위에서 유지되었다. 그러나, 유기물 부하율 4.25 g VS/L.d에서는 알칼리도의 변동폭이 커졌으며 운전시간 경과에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. pH의 경우는 유기물 부하율 4.25 g VS/L.d에서 변동폭이 커지는 않았으나 알칼리도의 경우와 같이 점차 감소하는 경향을 보였다. 유기물 부하율 4.25 g VS/L.d에서의 알칼리도의 변동폭이 커지고 점차 감소하는 경향을 보인것은 생물전기화학 혐기성소화조에서 부유메탄생성균 또는 환원전극표면에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물의 활성감소 그리고 이로 인한 휘발성지방산의 축적에 의한 것으로 평가된다. 일반적으로 혐기성 소화조에서 알칼리도는 유기질소성분의 분해로 생성된 암모니아, 황산염의 환원반응, 그리고 메탄생성 반응 등에 의해서 생성되며, 휘발성지방산(Volatile fatty acids, VFAs)의 축적에 의해 소모된다고 알려지고 있다(Song et al., 2004).

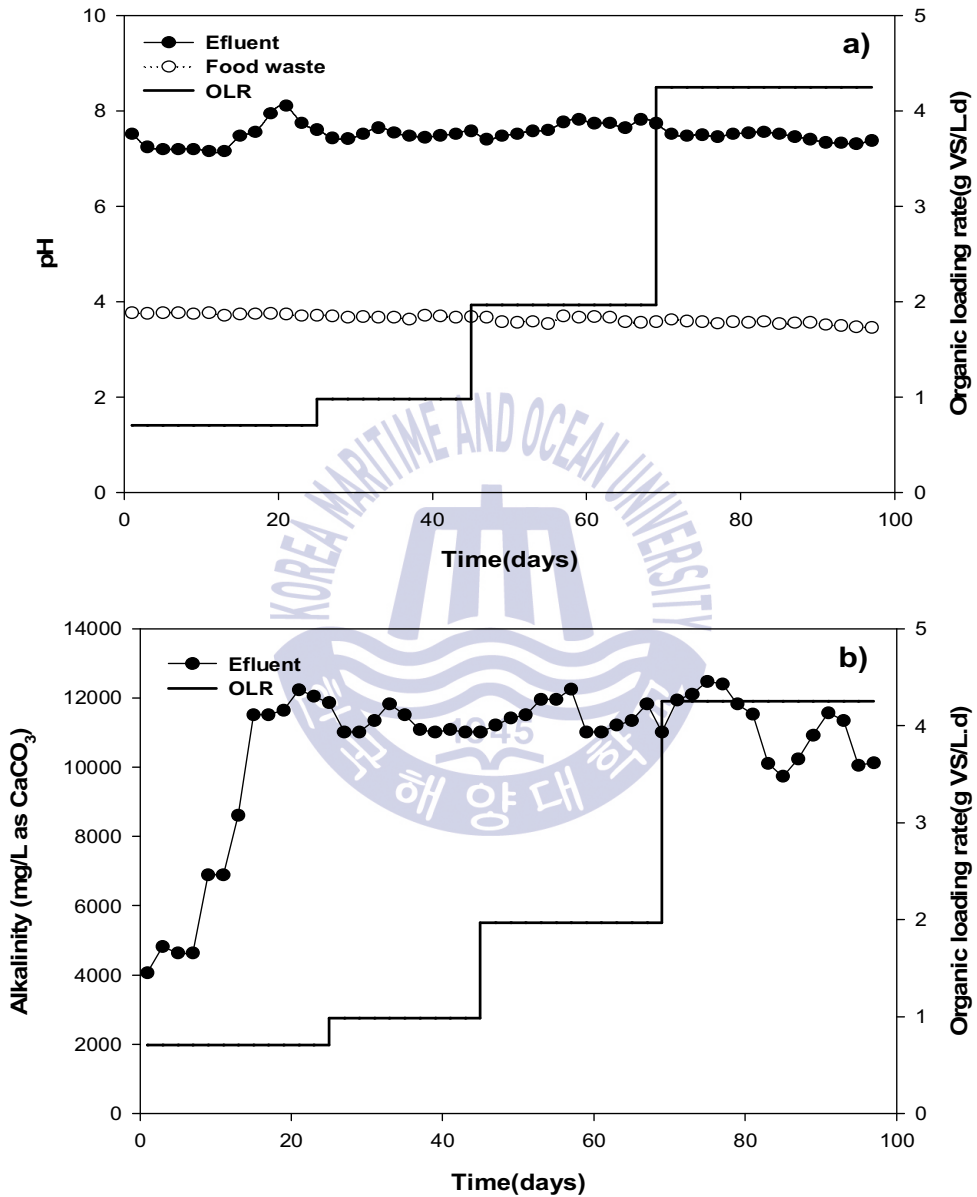


Fig. 4.6 Trends of (a) pH and (b) Alkalinity at different organic loading rates.

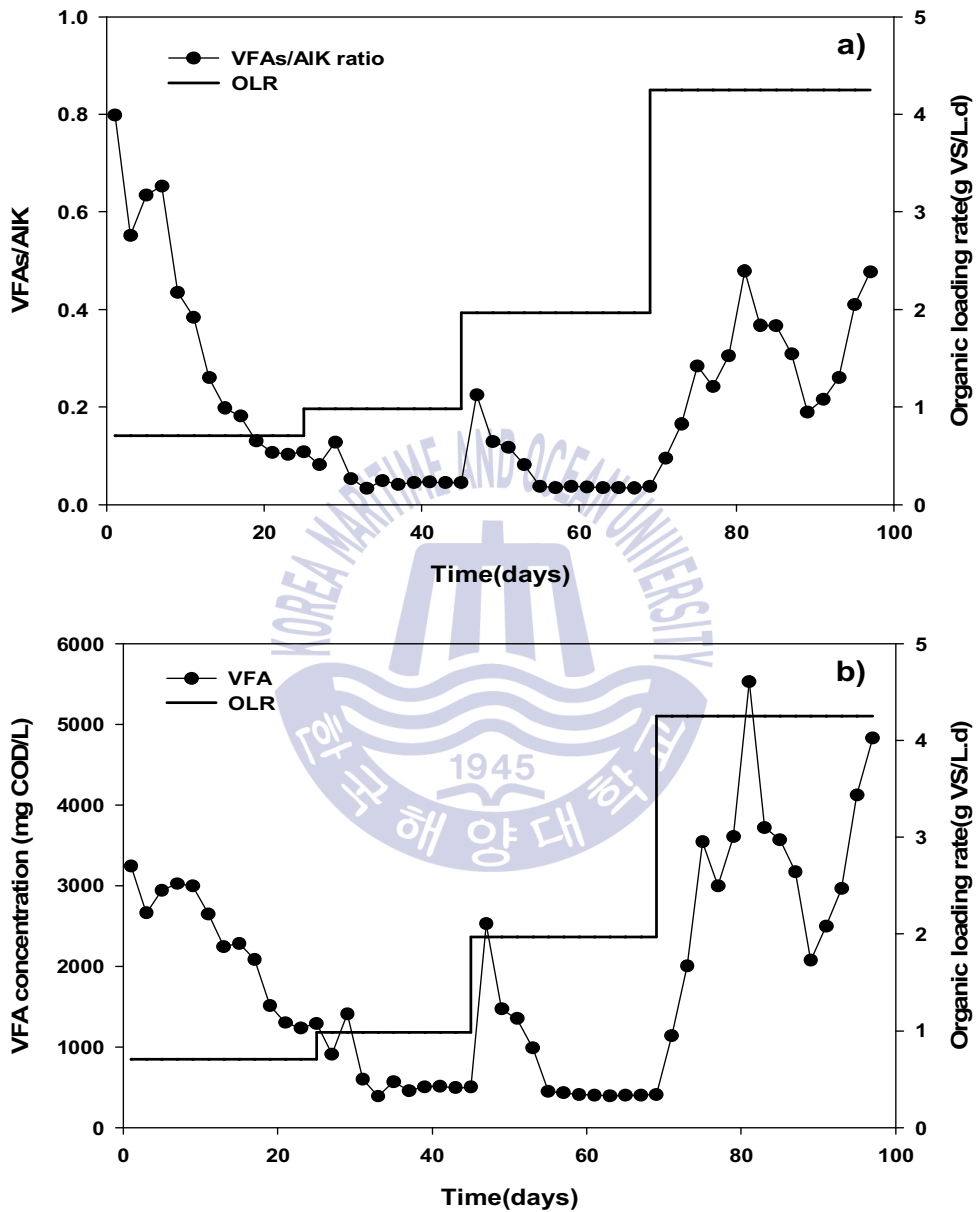


Fig. 4.7 Trends of (a) VFA concentration and (b) VFAs/Alk ratio at different organic loading rates.

VFAs의 농도는 초기운전 직후부터 약 3,200 mg HAc/L로 높았으나 운전 30여 일까지 점차적으로 감소하였다(Fig. 4.7a). 본 연구에서 초기운전 직후 알칼리도가 증가한 것과 동시에 지속적으로 VFAs의 농도 감소가 관측된 것은 메탄생성 반응이 주요한 알칼리도 생성반응이었음을 보여주는 결과이다. 알칼리도에 대한 VFAs의 비는 혐기성소화조의 안정성을 나타내는 지표중의 하나이며, 정상적인 상태에서 운전되고 있는 혐기성 소화조의 VFAs/알칼리도비는 0.1-0.3이다 (Song et al., 2016, Zhao and Kugel, 1996). 본 연구에서 VFAs/알칼리도비는 초기운전 시에는 0.8로서 높았으나 운전 15일 이후에는 VFAs의 감소와 알칼리도 증가에 의해 0.3 이하로 감소하였다(Fig. 4.7b). 이후 VFAs/알칼리도비는 유기물 부하율 1.97 g VS/L.d까지는 0.3 이하에서 안정한 값을 유지하였다. 그러나, 유기물 부하율 4.25 g VS/L.d에서는 VFAs/알칼리도비는 0.48까지 점차 증가하여 소화조 상태가 불안정한 상태로 변화하였다.

혐기성 분해반응의 중간 생성물인 VFAs의 농도와 성상은 생물전기화학 혐기성소화조의 소화상태를 평가할 수 있는 지표이다. 유기물부하율 1.97 g VS/L.d과 4.25 g VS/L.d일 때의 유출수의 VFA 농도 및 성상을 Table 4.3에 나타내었다. 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서 VFA는 300~350 mg HAc/L로 낮게 유지되었다. 그러나, 유기물부하율을 4.25 g VS/L.d로 증가시켰을 때 VFA는 약 2,000~5,500 mg HAc/L까지 크게 증가하였다. 일반적으로 개미산, 초산, 프로피온산, 뷰티르산 등의 저급 지방산은 메탄균의 활성이 높고 혐기성소화조의 상태가 정상일 때 축적되지 않고 낮게 유지된다. 그러나, VFAs를 생성하는 산생성반응과 메탄생성반응의 균형에 문제가 생기면 VFAs 농도가 점차 증가하게 되고, 결국 VFAs 농도가 한계치 이상이 되면 메탄생성균의 활성이 기질저해를 받아 VFAs의 급격한 축적현상이 발생하게 된다(Song et al., 2016, Kim et al., 2015, Song et al., 2004). 문헌에서는 정상적인 상태에서 운전되고 있는 혐기성 소화조 유기산의 농도 범위는 300~2,000 mg HAc/L이라고 알려지고 있다(Song et al., 2016). 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 관측된 VFAs의 축적 현상은 생물전기화학 혐기성소화조의 상태가 불안정하게 되어 정상적인 운전이 어려운 상태가 되었음을 나타내는 결과이다. 소화조의 상태가 정상이었다고 판단된 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서는 VFAs의 주요 성분은 초산(80%)이었으며, 개미산(9.24%), 프로피온산(6.73%) 그리고 뷰티르산(4.03%) 등도 관측되었다. 그러나,

소화조의 상태가 불안정하였다고 판단한 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서는 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서와 비교하여 아세트산이 백분율이 52.8%로 감소하고 프로피온산(23.14%)과 뷰티르산(15.72%)의 함량이 증가하였다. 일반적으로 혐기성소화조에서는 수소분압이 높아질수록 개미산 및 탄소수가 많은 VFAs의 비율이 높아진다고 알려지고 있다(Kim et al., 2015). 그러나, 본 연구에서는 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 개미산의 분율이 크게 증가하지 않았다. 이것은 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 유기산이 축적되고 소화상태가 불안정해진 것은 초산이용 메탄생성균의 활성이 감소한 것에 더욱 큰 원인이 있음을 보여주는 결과이다.



**Table 4.3** VFA levels and compositions at different organic loading rates

OLR (g VS/L.d)	1.97		4.25	
	Composition (%)	Level (mg HAC/L)	Composition (%)	Level (mg HAC/L)
Fomic acid	9.24	28.97	8.26	310.99
Acetate acid	80.00	250.84	52.88	1,990.96
Propionic acid	6.73	21.10	23.14	871.23
Butyric acid	4.03	12.63	15.72	591.86
Total	100	313.54	100	3,765.04

## 4.2.2 메탄발생량과 유기물감량

Fig. 4.8a는 유기물부하율에 따른 바이오가스의 메탄함량 변화를 보여주고 있다. 바이오가스의 메탄함량은 유기물부하율 0.70 g VS/L.d일 때는 약 80%로서 대단히 높았다. 일반적으로 혐기성소화공정에서 발생하는 바이오가스 조성은 유입 유기물질의 화학적조성에 의해 영향을 받는 것으로 알려지고 있다(Kim et al., 2015). 음식물쓰레기를 처리하는 혐기성 소화조의 경우 문헌에서 보고되고 있는 메탄함량은 약 60-68% 정도이다(Zamanzadeh et al., 2016). 생물전기화학 혐기성소화조에서 바이오가스의 높은 메탄함량은 환원 전극에서 이루어지는 이산화탄소의 환원반응에 의해 메탄이 생성되기 때문이다(Song et al., 2016). 유기물부하율을 0.93 및 1.97 g VS/L.d로 증가시켰을 때 각각 75% 및 74%로 감소하였으나, 이 값들은 일반적인 혐기성소화공정에서 발생하는 바이오가스의 메탄함량보다는 여전히 높았다. 그러나 유기물부하율을 4.25 g VS/L.d로 증가시켰을 때에는 바이오가스의 메탄함량이 59%까지 감소하였다. Fig. 4.8b에서는 유기물부하율에 따른 생물전기화학 혐기성소화조의 비메탄발생율의 변화를 보여주고 있다. 비메탄발생율은 유기물부하율 0.70 g VS/L.d에서  $0.39 \pm 0.02$  L CH<sub>4</sub>/L.d이었으나, 유기물부하율이 증가함에 따라 증가하여 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서는  $1.37 \pm 0.02$  L CH<sub>4</sub>/L.d로서 최고 값을 보였다(Table 4.4). 그러나, 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서의 비메탄발생율은  $0.59 \pm 0.02$  L CH<sub>4</sub>/L.d까지 감소하였다. 혐기성소화조에서 가수분해 및 산생성반응과 메탄생성반응의 균형이 이루어질 때 유기물의 정상적인 혐기성분해반응이 가능해진다. 일반적으로 혐기성소화조에서 바이오가스의 메탄함량과 비메탄발생율이 감소하는 것은 산생성반응과 메탄생성반응간의 불균형으로 인하여 소화상태가 불안정해지고 이로 인해 VFAs의 축적현상과 더불어 메탄생성반응이 더욱 저해를 받기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 생물전기화학 혐기성소화조에서 메탄발생원은 부유혐기성미생물과 환원전극의 부착 성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물로 구분하여 생각할 수 있다. 여기서, 메탄을 생성하는 부유혐기성미생물은 초산이용 메탄생성균과 수소이용 메탄생성균으로 구분되며, 전기적으로 활성을 가진 환원전극 미생물은 대부분 이산화탄소를 생물전기화학적으로 환원시키는 수소이용 메탄균

으로 분류된다. 본 연구에서 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 바이오가스의 메탄함량과 비메탄발생율이 감소한 것은 VFA의 정상과 농도에서 살펴본 바와 같이 개미산의 축적 없이 나타난 것으로서 부유상태의 수소이용 메탄생성균 또는 환원전극의 전기화학적 활성을 가진 미생물의 활성감소 보다는 부유상태의 초산이용메탄생성균의 활성감소에 의한 것으로 평가된다.



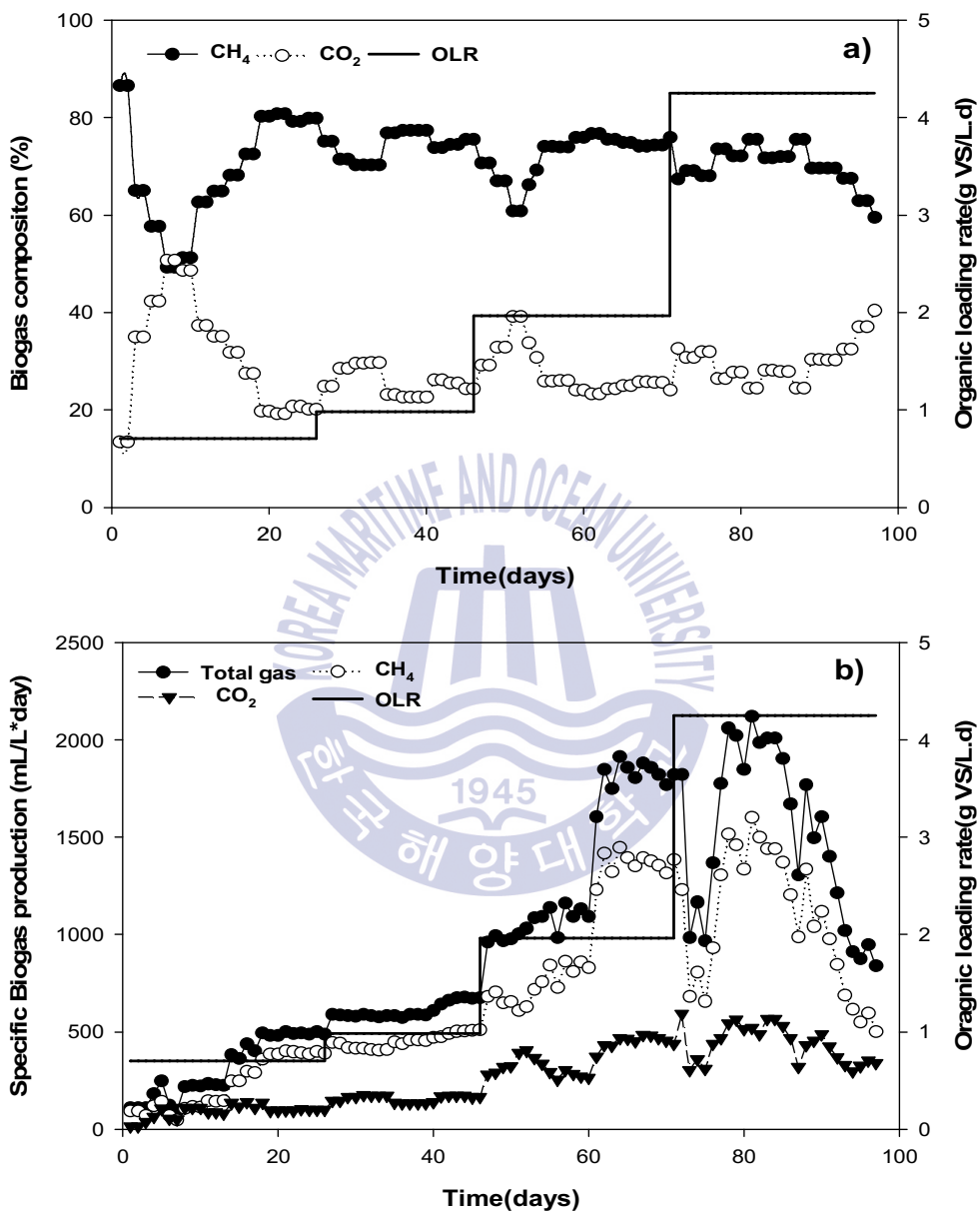


Fig. 4.8 (a) Biogas composition and (b) specific biogas production rate at different organic loading rates.



**Table 4.4** Specific methane production rate and methane content in biogas at different organic loading rates

OLR (g VS/L.d)	Specific methane production rate(L/L.d)	Methane content (%)
0.70	0.39±0.02	80.05
0.93	0.50±0.02	75.34
1.97	1.37±0.02	74.81
4.25	0.59±0.02	66.19

음식물쓰레기의 일반적인 혐기성소화에서 COD 및 VS 제거율은 55%, 53.2%로 알려지고 있다(Ventura et al., 2014). 본 연구에서 유기물부하율이 1.97 g VS/L.d 이하로 운전한 생물전기화학 혐기성소화조의 COD와 VS 제거율은 각각 81~85% 및 80~85%로서 일반적인 혐기성소화공정에 비하여 대단히 높았다(Fig. 4.9). 그러나, 소화상태가 불안정하였던 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 COD와 VS 제거율은 각각 74.6% 및 77.5%로 감소하였다. 한편, 혐기성소화조의 VS 농도가 낮을 때 VS 제거율은 높게 평가되지만 부유상태의 혐기성미생물 농도도 상대적으로 낮게 유지된다는 것을 의미한다. 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 초산이용 메탄생성균의 메탄생성 활성이 낮아진 것은 낮은 부유혐기성미생물 농도 때문으로 추측된다. 이것은 고형물체류시간을 수리학적체류시간과 분리하여 보다 길게 운전하면 더욱 높은 유기물부하율에서도 정상적인 소화조운전이 가능할 수 있음을 의미한다. 생물전기화학 혐기성소화조를 보다 높은 유기물부하율에서 운전하기 위해서는 전극의 면적을 넓혀 생물전기화학반응에 의한 메탄생성반응을 증가시키는 방법도 고려대상 중의 한가지로 여겨진다.

생물전기화학 혐기성소화조의 메탄수율은 유기물부하율이 증가함에 따라 점차 증가하여 유기물부하율 1.97 g VS/L.d 일 때 522 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub>로서 최고 값을 보였다(Fig. 4.10). 그러나, 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 메탄수율은 219 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub>로 감소하였다. 음식물쓰레기 중은 혐기성소화공정의 메탄수율은 음식물쓰레기의 조성에 따라 변하지만 480 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub> 정도인 것으로 보고되고 있다(Zamanzadeh et al., 2016). 생물전기화학 혐기성소화조의

높은 메탄수율은 생물전기화학 반응에 의하여 이산화탄소로부터 메탄이 추가적으로 생성되기 때문으로 생각된다. 혐기성소화조가 정상적인 상태에서 운전되지 않은 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 메탄수율은 220 mL CH<sub>4</sub>/g VS<sub>removed</sub>로서 상대적으로 낮았다.

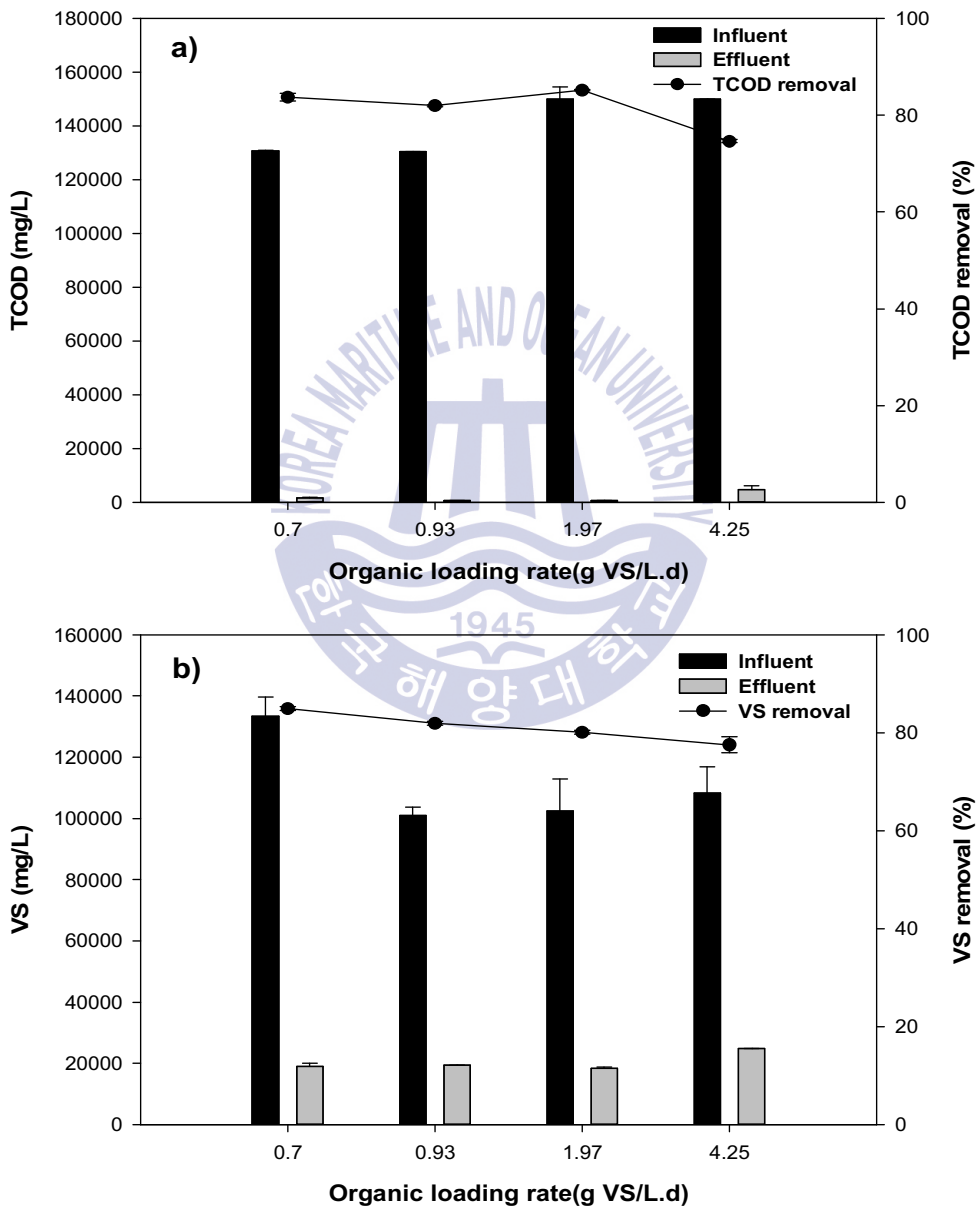


Fig. 4.9 Removal of (a) COD and (b) VS at different organic loading rates.

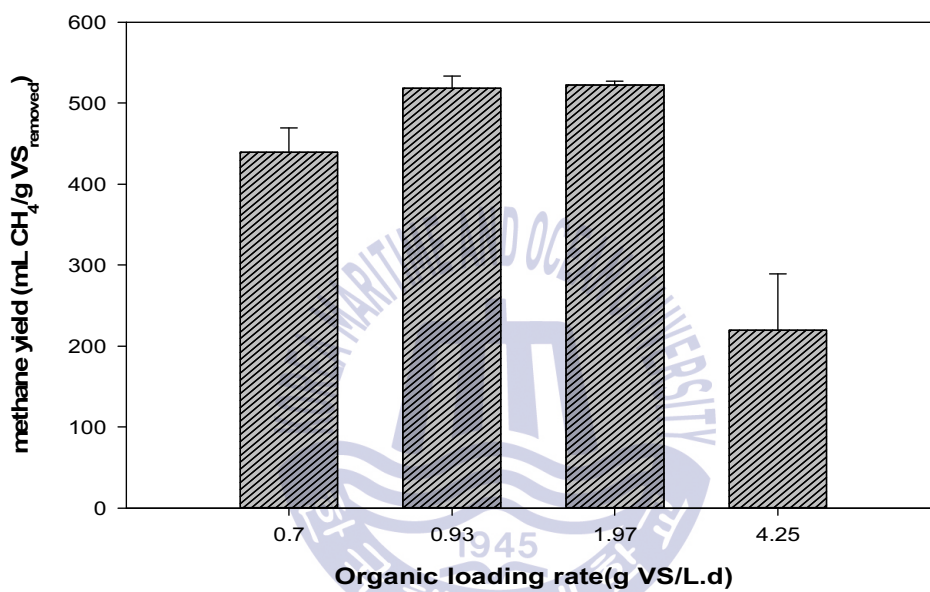


Fig. 4.10 Methane yield of food waste based on 1 g VS removed at different organic loading rate.

### 4.2.3 순환전압전류곡선 및 에너지효율

생물전기화학 혐기성소화조의 산화전극에서는 유기산의 분해반응이 일어나고 환원전극에서는 이산화탄소의 환원반응에 의해 메탄이 생성된다고 알려지고 있다(Kim et al., 2015). 따라서, 지금까지는 재래식 혐기성소화조에 비하여 생물전기화학 혐기성소화조의 높은 성능이 주로 전극의 표면에서 일어나는 생물전기화학반응에 기인하는 것으로 생각하여 왔었다. Fig. 4.11에서는 식중에 사용한 혐기성슬러지와 생물전기화학 혐기성소화조에서 채취한 슬러지에 대한 순환전압전류실험 결과를 보여주고 있다. 생물전기화학 혐기성슬러지에서는 0.49 V (vs. Ag/AgCl) 및 0.41 V(vs. Ag/AgCl)에서 그리고, -0.23 V(vs. Ag/AgCl) 및 -0.45 V(vs. Ag/AgCl)에서 각각 산화-환원 피크 쌍이 나타났다. 이러한 산화-환원피크 쌍은 시료에 산화 및 환원반응에 응답하는 플라빈 등의 전자전달 매개체가 존재한다는 것을 의미한다. 전자전달 매개체는 생물전기화학 반응조의 전극에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물들이 분비하는 것으로 알려지고 있다(Rahimnejad et al., 2013). 생물전기화학 혐기성소화조에서 이러한 전자전달 매개체는 부유성장하는 메탄생성균의 중간 전자전달반응을 향상시킴으로서 메탄생성반응을 크게 향상시킨다고 보고하고 있다(Song et al., 2016). 한편, 식중 슬러지로 사용한 혐기성슬러지의 순환전류전압곡선에서도 산화 및 환원 피크 값이 희미하게 관측되었다(Fig. 4.11). 그러나, 식중슬러지로 사용한 혐기성슬러지에서 관측된 산화피크 전위는 -0.14 V (vs. Ag/AgCl)로서 생물전기화학 혐기성슬러지와는 달리 환원피크 전위 0.2 V (vs. Ag/AgCl)보다 낮았다. 일반적으로 전자전달 매개체를 포함한 대부분의 물질들은 과전위를 가지기 때문에 순환전류전압곡선에서 산화피크 전위가 환원피크 전위보다 높은 것이 특징이다. 이것은 혐기성슬러지에 대한 순환전압전류곡선에서 관측된 피크들이 전자전달매개체에 의한 것이 아님을 의미한다. 상기한 결과들은 생물전기화학 혐기성소화조의 높은 성능이 전극표면에서 일어나는 생물전기화학반응과 전자전달매개체에 의해 향상된 부유 혐기성미생물 활성의 조합에 의한 것이라는 것을 나타낸다. Table 4.5에서는 전기에너지 소모량과 제거된 유기물이 함유한 에너지 량의 합에 대하여 생성된 메탄이 함유한 에너지 량의 백분율로 평가한 생물전기화학 혐기성소화조의 에너지 효율을 보여주고 있다. 생물전기화학 혐기성소화조의

에너지 효율은 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서 91.21%로 가장 높았으며, 이때 전기에너지 소모량은 전체 메탄가스로 회수된 에너지의 17.5% 정도에 불과하였다. 문헌에서는 이산화탄소의 생물전기화학적 환원반응에서 전기에너지의 클롱 효율은 문헌에서 보고되고 있는 70-96% 정도로 보고하고 있다(Liu et al., 2016, Xafenias and Mapelli, 2014). 따라서, 위의 결과는 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서 발생한 메탄가스의 13.1-15.7% 가량이 전기에너지의 전환에 의해 생성된 것임을 의미한다. 유기물부하율 0.70 g VS/L.d 및 0.93 g VS/L.d에서 에너지 효율은 각각 87.79% 및 79.01%이었다. 그러나, 소화조의 상태가 불안정하였던 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서 에너지 효율은 27.35%로 크게 낮았다. 재래식 혐기성소화조의 에너지효율은 약 8~13% 정도로 알려지고 있다(Ventura et al., 2014). 위의 결과는 생물전기화학 혐기성소화조를 정상상태에서 운전한다면 작은 양의 전기에너지를 사용하여 혐기성소화조의 에너지 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 나타낸다.



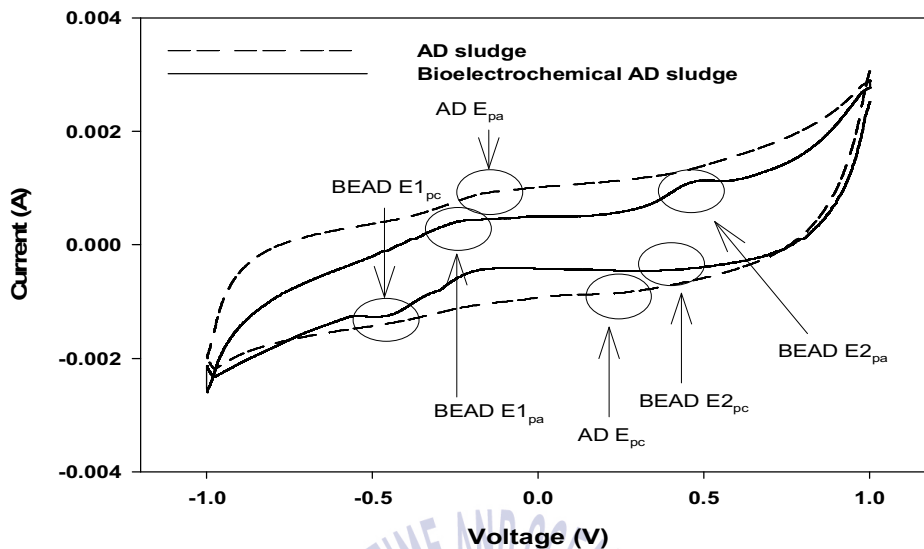


Fig. 4.11 Cyclic voltammetry for anaerobic seed sludge and bioelectrochemical anaerobic sludge.

Table 4.5 Energy efficiency for the bioelectrochemical anaerobic digestion at different organic loading rates

OLR (g VS/L.d)	$W_{CH_4}$ (kJ/d)	$W_E$ (kJ/d)	$W_S$ (kJ/d)	$W_E+W_S$ (kJ/d)	$\eta \left( \frac{W_{CH_4}}{W_E + W_S} \right) (\%)$
0.70	162.08	72.393	112.23	184.63	87.79
0.93	183.55	78.649	153.66	232.31	79.01
1.97	509.75	89.040	469.86	558.90	91.21
4.25	200.99	94.228	640.59	734.82	27.35

## 제 5 장 결론

본 연구에서는 생물전기화학 전극을 설치한 생물전기화학 혐기성공정 (Bioelectrochemical Anaerobic digestion, BEAD)의 성능에 미치는 전극 결합제 재료로서 콜 타르 피치와 니켈의 영향 평가와 산화전극과 환원전극에 일정한 전위를 인가하여 음식물쓰레기의 유기물부하율에 따른 생물전기화학 혐기성공정의 음식물쓰레기 처리에 대한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 콜 타르 피치와 니켈을 혼합 결합제는 콜 타르 피치의 사용량이 MWCNT 중량보다 작았을 때 산화전극 표면에서 부착성장하는 미생물의 서식밀도가 높았으며, 미생물연료전지의 내부저항이 작고 최대전력밀도가 높았다.
2. 생물전기화학 혐기성소화조는 유기물부하율 0.70 g VS/L.d에서 산화전극과 환원전극 전위를 각각 -250mV(vs Ag/AgCl) 및 -550mV(vs Ag/AgCl)에서 유지시키면서 초기운전하였을 때 약 25일 이후 안정한 상태에 도달하였다.
3. 유기물부하율 1.97 g VS/L.d 이하에서 생물전기화학 혐기성소화조의 상태 변수인 pH와 알칼리도는 대단히 안정하였다. 또한, VFAs는 약 400-500 mg HAC/L 내외에서 낮게 유지하였으며, 주요 성분은 초산(80%)이었다. 이때 COD 및 VS 제거율은 각각 80.1% 및 85.1%였으며, 비메탄발생율과 바이오가스의 메탄함량은 각각  $1.37 \pm 0.02$  L CH<sub>4</sub>/L.d 및 74%로서 높은 혐기성소화성능을 보였다.
4. 유기물부하율 4.25 g VS/L.d에서는 알칼리도가 점차 감소하고 VFAs가 크게 축적되어 소화조의 상태가 점차 불안정하게 변하였다. 또한, 축적된 VFAs에서는 초산이 함량이 감소하고 프로피온산과 뷰티르산의 함량이 각각 증가하였다.
5. 생물전기화학 혐기성소화조에서 전체 에너지효율은 유기물부하율 1.97 g VS/L.d에서 91.21%로 대단히 높았으며, 전체 메탄발생량의 약 13.1-15.7%가량이 전기에너지 주입에 의해서 발생한 것으로 평가되었다.
6. 생물전기화학 혐기성소화는 작은 양의 전기에너지를 사용하여 혐기성소화조의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 기술이다.

## 참고문헌

손로사, 2001. 국내 혐기성 소화 기술을 이용한 음식물쓰레기 처리 시설에 관한 연구. 석사 학위논문. 서울: 한양대학교.

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

환경부, 2014. 2014 환경백서.

AHN, J. H. & 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, 589-594.

AHRING, B. K., SANDBERG, M. & ANGELIDAKI, I. 1995. *Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors.* Applied Microbiology and Biotechnology, 43, 559-565.

ANGELIDAKI, I. & AHRING, B. 1993. *Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia.* Applied Microbiology and biotechnology, 38, 560-564.

CECCHI, F., TRAVERSO, P., MATA-ALVAREZ, J., CLANCY, J. & ZAROR, C. 1988. *State of the art of R&D in the anaerobic digestion process of municipal solid waste in Europe.* Biomass, 16, 257-284.

DATE, H. 2014. *Evaluation of martensite transformation process in austenitic stainless steel due to transient resistivity measurement A2 - Ye, Lin. Recent Advances in Structural Integrity Analysis - Proceedings of the International Congress (APCF/SIF-2014).* Oxford: Woodhead Publishing.

DE BAERE, L. 2010. *The Dranco Technology: A unique digestion technology for solid organic waste.* Organic Waste Systems (OWS) Pub. Brussels, Belgium.

GUO, X., LIU, J. & XIAO, B. 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, 1342-1347.

HUANG, J., ZHU, N., YANG, T., ZHANG, T., WU, P. & DANG, Z. 2015. *Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells.* Biosensors and Bioelectronics, 72, 332-339.

JI-HYUN NAM, S. W. K., DONG-HUN LEE 2012. *Microbial Diversity in Three-Stage Methane Production Process Using Food waste.* Korea Journal of Microbiology, 48, 125-133.

KIM, D. H., SONG, Y. C. & Feng, Q. 2015. *Influence of Applied Voltage for Bioelectrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge.* J. Korean Soc. Environ. Eng, 37, 542-549.

LEE, S. G., CHOI, H. L. & LEE, J. H. 2014. *Effect of food waste properties on methane production.* Korea Organic Resource Recycling Association, 22, 11-22.

LIN, C. Y. & HSIEH, H. L. 1994. *EFFECT OF HEAVY METALS ON ACIDOGENESIS IN*



- ANAEROBIC DIGESTION OF STARCH.** Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering, 4, 231-237.
- LIU, W., CAI, W., GUO, Z., WANG, L., YANG, C., VARRONE, C. & WANG, A. 2016. *Microbial electrolysis contribution to anaerobic digestion of waste activated sludge, leading to accelerated methane production.* Renewable Energy, 91, 334-339.
- LIU, X., DU, X., WANG, X., LI, N., XU, P. & DING, Y. 2013. *Improved microbial fuel cell performance by encapsulating microbial cells with a nickel-coated sponge.* Biosensors and Bioelectronics, 41, 848-851.
- LOGAN, B. E., CALL, D., CHENG, S., HAMELERS, H. V., SLEUTELS, T. H., JEREMIASSE, A. W. & ROZENDAL, R. A. 2008. *Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter.* Environmental science & technology, 42, 8630-8640.
- RABAEY, K. & ROZENDAL, R. A. 2010. *Microbial electrosynthesis — revisiting the electrical route for microbial production.* Nat Rev Micro, 8, 706-716.
- RADER, G. K. & LOGAN, B. E. 2010. *Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate.* International Journal of Hydrogen Energy, 35, 8848-8854.
- RAHIMNEJAD, M., NAJAFPOUR, G. D., GHOREYSHI, A., BAKERI, G., TALEBNIA, F. & OH, S.-E. 2013. *Investigation of different mediators in Microbial fuel cell with cyclic voltammeter.* Pak. J. Biotechnol, 10, 37-51.
- RUZICKA, M. 1996. *An extension of the Mosey model.* Water Research, 30, 2440-2446.
- SMITH, P. H. & MAH, R. A. 1966. *Kinetics of Acetate Metabolism during Sludge Digestion.* Applied Microbiology, 14, 368-371.
- SONG, Y. C., CHOI, T. S., WOO, J. H., YOO, K., CHUNG, J.-W., LEE, C.-Y. & KIM, B. 2012. *Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells.* Journal of Applied Electrochemistry, 42, 391-398.
- SONG, Y. C., FENG, Q. & AHN, Y. 2016. *Performance of the Bio-electrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge at Different Hydraulic Retention Times.* Energy & Fuels, 30, 352-359.
- SONG, Y. C., KIM, D. S. & WOO, J. H. 2014. *Effect of epoxy Mixed with Nafion solution as an anode Binder on the performance of microbial fuel cell.* J. of Kor. Soc. Environ. Eng, 36(1), 1-6.
- SONG, Y. C., KWON, S. J. & 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, 1653-1662.
- SPEECE, R. E. 1983. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment.* Environmental Science & Technology, 17, 416A-427A.
- TARTAKOVSKY, B., MEHTA, P., BOURQUE, J. S. & GUIOT, S. R. 2011. *Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater.* Bioresource Technology, 102, 5685-5691.
- TEN BRUMMELER, E., AARNINK, M. M. J. & KOSTER, I. W. 1992. *Dry Anaerobic*

- 
- Digestion of Solid Organic Waste in a Biocel Reactor at Pilot-Plant Scale.* Water Science and Technology, 25, 301-310.
- TOERIEN, D. F. & HATTINGH, W. H. J. 1969. *Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion.* Water Research, 3, 385-416.
- VENTURA, J. R. S., LEE, J. & JAHNG, D. 2014. *A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste.* Journal of Environmental Sciences, 26, 1274-1283.
- VILLANO, M., MONACO, G., AULENTA, F. & MAJONE, M. 2011. *Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor.* Journal of Power Sources, 196, 9467-9472.
- VILLANO, M., SCARDALA, S., AULENTA, F. & MAJONE, M. 2013. *Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell.* Bioresource Technology, 130, 366-371.
- WANG, A., LIU, W., CHENG, S., XING, D., ZHOU, J. & LOGAN, B. E. 2009. *Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells.* International Journal of Hydrogen Energy, 34, 3653-3658.
- WANG, K., LIU, Y. & CHEN, S. 2011. *Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode.* Journal of Power Sources, 196, 164-168.
- WELLINGER, A., WYDER, K. & METZLER, A. E. 1993. *Kompogas - A New System for the Anaerobic Treatment of Source Separated Waste.* Water Science and Technology, 27, 153-158.
- WOO, J. H. & SONG, Y. C. 2010a. *Biohydrogen production from sewage sludge using a continuous hydrogen fermentation system with a heat treatment vessel.* KSCE Journal of Civil Engineering, 14, 673-679.
- WOO, J. H. & SONG, Y. C. 2010b. *Influence of temperature and duration of heat treatment used for anaerobic seed sludge on biohydrogen fermentation.* KSCE Journal of Civil Engineering, 14, 141-147.
- XAFENIAS, N. & MAPELLI, V. 2014. *Performance and bacterial enrichment of bioelectrochemical systems during methane and acetate production.* International Journal of Hydrogen Energy, 39, 21864-21875.
- YOON, H. S., SONG, Y. C. & CHOI, T. S. 2015. *Improvement of Anodic Performance by Using CTP Binder Containing Nickel.* J. Korean Soc. Environ. Eng, 37, 499-504.
- YUAN, Y., ZHAO, B., ZHOU, S., ZHONG, S. & ZHUANG, L. 2011. *Electrocatalytic activity of anodic biofilm responses to pH changes in microbial fuel cells.* Bioresource Technology, 102, 6887-6891.
- ZAMANZADEH, M., HAGEN, L. H., SVENSSON, K., LINJORDET, R. & HORN, S. J. 2016. *Anaerobic digestion of food waste – Effect of recirculation and temperature on performance and microbiology.* Water Research, 96, 246-254.
- ZHAO, Q. & KUGEL, G. 1996. *Thermophilic/mesophilic digestion of sewage sludge and organic wastes.* Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 31, 2211-2231.