

미생물 전기화학 기술이 설치된 단일 혐기성소화조에서 유기성폐기물로부터 메탄생성 The Methane Production from Organic Waste on Single Anaerobic Digester Equipped with MET (Microbial Electrochemical Technology)

박준규 · 전동걸* · 이 범 · 전항배†
Jungyu Park · Dongjie Tian* · Beom Lee · Hangbae Jun†

충북대학교 환경공학과 · *(주)정봉
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University · *Jeongbong, Ltd

(Received February 1, 2016; Revised March 10, 2016; Accepted March 18, 2016)

Abstract : Theoretical maximum methane yield of glucose at STP (1 atm, 0°C) is 0.35 L CH₄/g COD. However, most researched actual methane yields of anaerobic digester (AD) on lab scale is lower than theoretical ones. A wide range of them have been reported according to experiments methods and types of organic matters. Recent year, a MET (Microbial electrochemical technology) is a promising technology for producing sustainable bio energies from AD via rapid degradation of high concentration organic wastes, VFAs (Volatile Fatty Acids), toxic materials and non-degradable organic matters with electrochemical reactions. In this study, methane yields of food waste leachate and sewage waste sludge were evaluated by using BMP (Biochemical Methane Potential) and continuous AD tests. As the results, methane production volume from the anaerobic digester equipped with MET (AD + MET) was higher than conventional AD in the ratio of 2 to 3 times. The actual methane yields from all experiments were lower than those of theoretical value of glucose. The methane yield, however, from the AD + MET occurred similar to the theoretical one. Moreover, biogas compositions of AD and AD + MET were similar. Consequently, methane production from anaerobic digester with MET increased from the result of higher organic removal efficiency, while, further researches should be required for investigating methane production mechanisms in the anaerobic digester with MET.

Key Words : MET (Microbial Electrochemical Technology), Anaerobic Digestion, Methane Yield, Biogas Composition, Food Waste Leachate, Sewage Sludge

요약 : Glucose (C₆H₁₂O₆)의 이론적인 최대 메탄수율은 표준상태(1 atm, 0°C)를 기준으로 0.35 L CH₄/g COD이지만, 전통적인 혐기성소화조에서 유기물이 메탄으로 전환되는 양은 연구의 방법이나 유기물의 종류에 따라 매우 다양하게 보고되고 있으며, 대부분의 연구실 규모 실험에서 안정화 후 메탄 수율은 0.35 L CH₄/g COD 이하로 나타난다. 최근, 미생물 전기화학 기술(Microbial Electrochemical Technology, MET)은 지속가능한 신재생에너지 생산 기술로서 큰 주목을 받고 있으며, MET를 혐기성소화조에 적용할 경우 고농도의 유기성폐기물의 빠른 분해가 가능할 뿐만 아니라 전기화학적 반응에 의해 휘발성지방산(VFAs)이나 독성물질, 생분해 불가능한 물질까지도 분해가 가능하며, 소화조 내 미생물의 활성을 높이고 바이오가스의 생산량을 극대화 할 수 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 MET가 혐기성소화의 메탄발생에 미치는 영향에 대하여 연구하기 위해 음식물 탈리액과 하수슬러지의 원소조성에 따른 이론적인 최대 메탄수율을 분석하였으며, BMP (Biochemical Methane Potential) 실험과 연속식 실험을 통한 메탄수율의 특성을 평가하였다. 그 결과, MET가 적용된 혐기성소화에서의 메탄수율은 일반적인 혐기성소화조에 비하여 기질에 따라 2-3배 정도 높았으며, 이론적인 최대 메탄수율에 미치지 못하는 일부는 거의 근접한 결과가 도출되었다. 또한, 일반적인 혐기성소화조와 MET가 적용된 혐기성소화조의 안정화 후 바이오가스의 조성은 거의 유사하게 나타났다. 결과적으로, MET가 혐기성소화조의 유기물 제거효율을 향상시켜 메탄발생량을 증가시킨 것으로 나타났으며, 향후 추가적인 연구를 통하여 MET에서 메탄발생 메커니즘이 명확히 규명되어야 할 것이다.

주제어 : 미생물 전기화학 기술, 혐기성소화, 메탄수율, 바이오가스 함량, 음식물 탈리액, 하수슬러지

1. 서론

산업발달과 자원고갈로 인하여 수소나 메탄 등과 같은 신재생바이오에너지의 필요성이 지속적으로 증가함에 따라 그 생산량을 최대화하기 위한 기술이 활발히 연구되고 있다. 그 중 혐기성소화는 고농도 유기성 폐기물의 처리나 슬러지 감량화를 통하여 메탄가스를 생산하는 전통적인 신재생바이오에너지 생산기술 중 하나이다.¹⁾ 하지만, 혐기성소화는 적용된 미생물의 식종 여부나 기질의 특성, 온도 등의 다양한 변수에 따라 유기물질 분해 속도와 메탄가스 발생량

및 바이오가스 중의 메탄가스 함량의 변화가 크다는 특성이 있다.²⁾

최근, MFC (Microbial Fuel Cell)나 MEC (Microbial Electrolysis Cell) 등과 같은 미생물 전기화학 기술(Microbial Electrochemical Technology, MET)이 지속가능한 신재생에너지의 생산기술로서 큰 주목을 받고 있다.³⁾ 미량의 전압을 공급하는 MET의 원리는 반응조 내 산화 및 환원전극에서 이루어지는 화학반응에 대한 활성화에너지를 극복하고 유기물 분해를 통해 산화전극에서 발생된 전자나 수소이온을 환원전극으로 유도시켜 바이오가스를 생산하는 기술이다.^{3,6)} 초

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

기 MET는 Membrane이 존재하는 Two-chamber의 환원전극에서 최종전자수용체 종류에 따라 전기나 수소가스를 생산하는 MFC 및 MEC 기술이었다. 최근에는 Membrane에 의한 내부저항이나 그에 따른 pH 분극현상 등을 극복할 수 있는 Membrane-free Single-chamber를 이용한 메탄생성에 관심을 갖게 되었다⁴⁻⁶⁾ 특히, MET 기술을 혐기성소화조 내에 Single chamber로 적용할 경우 고농도의 유기성폐기물의 빠른 분해가 가능할 뿐만 아니라 전기화학적 반응에 의해 휘발성지방산(VFAs)이나 독성물질, 생분해 불가능한 물질까지도 분해가 가능하며, 소화조 내 미생물의 활성을 높이고 바이오가스의 생산량을 극대화 할 수 있다고 보고되었다.^{4,6)}

혐기성소화에서 Glucose (C₆H₁₂O₆)의 이론적인 최대 메탄수율은 표준상태(1 atm, 0°C)를 기준으로 0.35 L CH₄/g COD이지만, 전통적인 혐기성소화조에서 유기물이 메탄으로 전환되는 양은 연구의 방법이나 유기물의 종류에 따라 매우 다양하게 보고되고 있다. 대부분의 연구실 규모 실험에서 안정화 후 메탄 수율은 0.35 L CH₄/g COD 이하로 나타나고 있으며, Rabelo 등²²⁾은 UASB 혐기성소화조에서 유입 유기물 농도가 6%일 때 0.183 L CH₄/g COD의 메탄수율을 보고하였다.⁷⁾ Najafpour 등²¹⁾은 유입 COD 농도와 HRT에 따른 UASB에서의 메탄수율 결과를 발표하였는데, HRT와 유기물부하가 높을수록 메탄수율은 높아지고, 유기물부하 10 kg/m³·d 이상에서는 다시 낮아진다고 보고하였다. Talarposhti 등²³⁾은 Two-phase 혐기성소화조에서 체류시간과 유기물부하가 증가할수록 메탄수율이 높아진다고 보고하였다. 메탄수율은 온도에 따라서도 그 차이가 분명하며, Hansen 등²⁵⁾은 CSTR 형태의 혐기성 반응조를 이용하여 37-60°C의 온도 범위에서 메탄수율을 실험한 결과 37°C에서 약 0.188 L CH₄/g VS로 나타났고, 그 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록 메탄수율은 급격하게 감소된다고 보고하였다.²⁵⁾ 이처럼 대부분의 연구에서 혐기성소화의 실제 메탄수율이 유입된 COD를 기준으로 한 이론적인 최대값에 도달하지 못하는 것을 알 수 있는데, 그 원인은 생물학적 세포합성에 사용된 유기물과 리그닌 등의 난분해성 유기물이 존재하기 때문이라고 Angelidaki와 Ahring²⁰⁾은 보고하였으며, 더불어 Angelidaki와 Sanders²⁴⁾는 이론적인 메탄수율은 유입된 기질의 원소조성에 따라 차이가 있고, 실제 유입된 유기물 기준 메탄수율은 다음과 같은 요인으로 인하여 더 낮게 나타난다고 하였다. 1) 분해된 유기물의 5-10%는 미생물의 세포합성에 사용된다. 2) 유입된 유기물은 체류시간에 따라 분해되지 않고 배출되며, 그 양은 약 10% 이상이다. 3) 리그닌은 혐기성소화에 의해서 분해되지 않는다. 4) 입자성 또는 복잡한 구조로 결합되어 있는 유기물, 즉 난분해성 물질은 분해되지 않는다. 5) 기타 다른 영양물질에 대한 제한인자가 존재한다.

즉, 메탄수율은 유입되는 기질의 특성 및 부하량과 소화조의 형태 및 체류시간 등에 영향을 받고, 기타 미생물의 세포합성에 사용된 유기물과 난분해성 물질, 영양염류 등이 제한

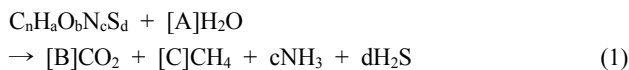
인자로 작용해 실제 실험실 규모에서는 이론적인 메탄수율과 유사한 값을 나타내기는 어렵다. 지금까지도 메탄 수율을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, Ehimen 등²⁶⁾은 미생물의 생분해도를 높이기 위해서 메탄생성균의 활성을 높일 수 있는 효소를 첨가함으로써 그 대조군에 비하여 20% 정도의 높은 메탄수율을 얻을 수 있었고, Gough 등²⁷⁾은 상 분리를 통하여 55°C의 산발효와 35°C의 메탄발효를 분리함으로써 고온에서의 산생성 효율이 향상되어 메탄수율을 증가시킬 수 있었다. Zhou 등²⁸⁾은 음식물폐기물에 하수의 생슬러지나 잉여슬러지를 첨가함으로써 메탄수율을 높일 수 있었으며, Zhang 등²⁹⁾은 음식물류폐기물에 우분을 첨가함으로써 약 41%의 메탄수율을 향상시켰고, 그 때의 메탄수율은 0.388L CH₄/g VS이었다.

이처럼 전통적인 혐기성소화에 의한 실제 메탄수율은 이론적인 최대 메탄수율에 미치지 못하기 때문에 메탄수율을 높일 수 있는 방안의 지속적인 연구가 반드시 필요하다.⁸⁾ 따라서, 본 논문에서는 음식물 탈리액과 하수처리장 잉여슬러지의 원소조성에 따른 이론적인 최대 메탄수율을 산출하고, BMP (Biochemical Methane Potential) 실험과 연속식 혐기성소화 실험을 통하여 전통 혐기성소화 공정과 MET가 결합된 혐기성소화 공정에서의 안정화 후 메탄수율을 비교 분석 함으로서 MET가 메탄생성에 미치는 영향과 그 효율성을 연구하였다.

2. 실험 방법 및 재료

2.1. 원소분석을 통한 이론적인 메탄수율 산정 방법

혐기성소화에서 메탄수율은 공정의 안정화를 평가하거나 적절한 설계인자를 도출하는데 있어서 매우 중요한 인자이며, 유기물의 원소조성에 따른 이론적인 메탄수율의 계산은 아래의 식 (1)을 기초로 하여 산출하였다.



$$\begin{aligned} \text{where, } [A] &= (n - a/4 - b/2 + 3c/4 + d/2) \\ [B] &= (n/2 - a/8 + b/4 + 3c/8 + d/4) \\ [C] &= (n/2 + a/8 - b/4 - 3c/8 - d/4) \end{aligned}$$

식 (1)을 이용하여 Glucose(C₆H₁₂O₆)를 구성하고 있는 각 원소의 몰수를 대입하여 계산하면, Glucose로부터 전환되는 메탄가스의 몰수는 [C]로부터 3몰이 된다. 즉, 1몰의 Glucose는 3몰의 메탄을 생산하고 Glucose 1몰의 COD 값은 192 g이기 때문에 1몰의 Glucose로부터 생산되는 메탄의 이론적인 수율(3 mol CH₄ × 22.4 L CH₄ / mol CH₄ ÷ 192 g COD)은 0.35 L CH₄ / g COD가 된다. 일반적인 혐기성소화 공정은 약 35°C 이상에서 운전되기 때문에 이상기체 방정식을 이용하여 온도와 압력, 포화수증기압을 고려하여 계산하면, 최대 메탄수율은 약 0.42 L CH₄/g COD로 계산된다.

2.2. 사용 기질의 특성

본 연구에 사용된 기질은 C시 음식물류폐기물 자원화시설의 음식물 탈리액과 하수처리장의 잉여슬러지를 사용하였다. 음식물 탈리액은 150 μm 체로 여과하여 사용하였고, 하수슬러지는 고온(160°C)에서 전처리 후 사용하였으며, 전처리된 각 기질의 화학적 산소요구량과 고형물 농도 등은 Table 1과 같다.

2.3. BMP test 장치와 연속식 혐기성소화조의 구성

본 연구의 궁극적인 목적인 일반적인 혐기성소화조 메탄생성에 MET가 미치는 영향을 알아보기 위하여 전형적인 중온혐기성소화조(AD)와 동일한 반응조에 전극이 결합된 AD + MET 반응조를 사용하여 BMP test와 연속식 실험을 수행하였다.

Fig. 1에서와 같이 BMP test를 위한 Serum bottle의 직경과 높이는 각각 80 mm, 150 mm이고, Bottle의 총 유효용량은 500 mL이다. 연속식 혐기성소화조(AD)의 운전을 위한 각 반응조의 직경과 높이는 각각 280 mm, 410 mm으로 총 반응조의 부피는 25 L이며, Working Volume은 17.5 L로 운전하였다. BMP test와 연속식 AD 운전을 위한 각각의 AD + MET 반응조 내 전극은 구리가 코팅된 Graphite Carbon을

Table 1. Characteristics of pre-treated food waste leachate and sewage waste sludge

Parameters	Food waste	Sewage waste sludge
TCODcr, mg/L	80,000 - 120,000	40,000 - 60,000
SCODcr, mg/L	50,000 - 80,000	15,000 - 30,000
TS, %	7 - 10	5 - 7
VS, %	5 - 8	3 - 4
T-N, mg/L	1,500 - 2,000	2,500 - 3,500
pH	3.8 - 4.5	5.5 - 6.5
Alkalinity, mg/L as CaCO ₃	-	2,000 - 3,500

사용하였으며, BMP test에서는 1set를 설치하였고, 연속식 반응조에서는 총 6 sets를 설치하였다. 각 전극 사이에 부직포를 붙여 그 간격을 1 mm 이하로 하였다. 반응조 내 교반을 위하여 BMP test는 마그네틱바를 연속식 반응조에는 임펠러 교반기를 설치하였으며, 기질의 주입과 시료채취 및 가스포집을 위한 탭을 설치하였다.

2.4. 반응조 운전조건 및 분석방법

BMP test를 위한 실험에서는 C시의 음식물 탈리액과 하수슬러지를 전처리하여 부하량 2.0 kg COD/m³ 기준으로 주입하였으며, 500 mL의 AD와 AD + MET의 Serum bottle에 Table 2와 같이 미생물 영양배지 300 mL를 주입하였다. 식종 슬러지는 AD와 AD + MET의 연속식 반응조 내의 슬러지

Table 2. The culture medium preparation for BMP test

Compounds	Concentration, g/L	
Phosphate buffer (adjusted to pH 7.0)	KH ₂ PO ₄	0.27
	K ₂ HPO ₄	0.35
Mineral salts	NH ₄ Cl	0.53
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.075
	MgCl · 6H ₂ O	0.100
	FeCl ₂ · 4H ₂ O	0.020
Trace matal	MnCl ₂	0.0005
	H ₃ BO ₃	0.00005
	ZnCl ₃	0.00005
	CuCl ₂	0.00003
	NaMo ₄	0.00001
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.0005
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.00005
Na ₂ SeO ₃	0.00005	

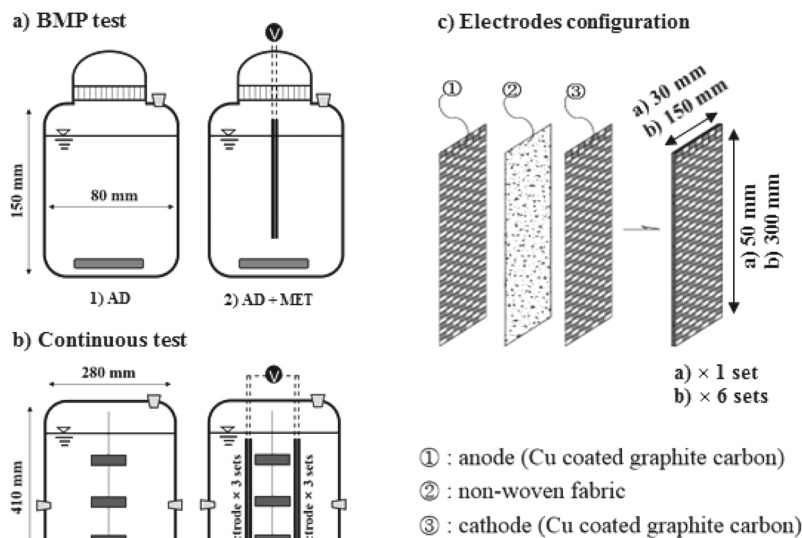


Fig. 1. Reactors configuration for (a) BMP test and (b) continuous test and (c) electrodes configuration in AD + MET.

Table 3. Operation conditions of continuous AD and AD + MET reactors

Parameters	Food waste leachate		Sewage waste sludge	
	AD	AD + MET	AD	AD + MET
Inoculated sludge	Anaerobic sludge of FWTP ^{a)}		Anaerobic sludge of STP ^{b)}	
Voltage, V	-	0,3	-	0,3
Electrode material	-	Graphite carbon	-	Graphite carbon
OLR, kg-COD/m ³ ·d	2,0		2,0	
Operation type	Fed-batch		Fed-batch	
Temperature, °C	35		35	

^{a)} FWTP : Food waste treatment Plant in C city

^{b)} STP : Sewage treatment plant in C city

를 각각 채취하여 30 mL씩 주입하였으며, AD+MET에 사용된 전극으로는 표면에 EAB (Electrochemical Active Bacteria)가 부착되어 안정화 된 Graphite carbon을 사용함으로써 실험 시작 후 즉각적인 메탄발생이 이루어지도록 하였다. pH는 중성(7.0)으로 조절하였고, 산생성에 따른 pH의 저감을 막기 위하여 NaHCO₃를 1.2 g/L로 제조하여 첨가해주었다. 가스 발생량은 정기적으로 완전 밀폐형 가스포집백(Tedlar Bag, 1 L)을 연결한 후 채취하여 정성 및 정량 분석하였다.

Feng 등⁹⁾은 하수슬러지를 기질로 활용한 Single chamber AD + MET 반응조에서 메탄가스 발생에 적합한 전압은 약 0.3 V라고 보고하고 있으며, 이를 바탕으로 AD+MET 반응조에는 DC power supply (TOYOTECH, DP30-05TP)를 이용하여 0.3 V의 전압을 공급해주었다. 연속식 AD 반응조 유기물 부하량은 2.0 kg COD/m³이었고, HRT는 20일로 하였으며, 1회/일 주입 및 1회/일 배출하는 Fed-batch 형식으로 운전하였다. 연속식 AD 반응조는 약 200일 동안 운전하였으며, BMP test와 연속식 AD 반응조 모두 35°C로 온도가 고정된 항온실에서 수행하였고, AD + MET의 전압은 BMP test와 동일한 0.3 V를 공급하였다(Table 3).

2.5. 분석방법

TCODcr은 소화조에서 채취한 유출수를 원심분리기(Hanil, MF-80)로 고액분리 후 상등액으로 측정하였으며, SCODcr을 포함한 기타 용존성 수질항목에 대해서는 1.2 µm GF/C (Whatman, GF/CTM)로 여과 후 분석하였다. 암모니아성 질소는 Nessler법(NH₄⁺-N Distillation method, HACH)을 이용하여 측정하였고, CODcr은 closed reflux 및 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 유기산 분석에는 LC (YOUNGLIN, SDV50A)를 사용하였으며, GC (GOW-MAC, series 580)를 활용하여 가스발생량에 따른 함량을 분석하였다. pH는 pH meter (Orion 420A⁺)로 측정하였고, 기타 알칼리도, TS, VS, T-N 등은 공정시험법을 사용하여 분석하였다.³⁴⁾ 마지막으로 전원은 DC power supply (TOYOTECH, DP30-05TP)를 통하여 공급하고 모니터링 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음식물 탈리액과 하수슬러지의 이론적 메탄발생량

본 연구에 사용된 음식물 탈리액과 하수슬러지의 원소분석을 통하여 이론적으로 발생 가능한 최대 메탄수율을 분석하였다. 각 기질의 원소조성 분석결과와 이를 바탕으로 계산된 35°C에서의 이론적인 최대 메탄수율은 Table 4와 같다.

정상상태에서 원소조성을 토대로 한 음식물 탈리액과 하수슬러지의 COD 기준 이론적인 최대 메탄수율은 0.35 mL CH₄/mg COD이며, 이를 35°C의 조건으로 변환하면 0.42 mL CH₄/mg COD가 된다. 이는 메탄 산화반응식에서 메탄과 산소의 몰비에 따라 메탄수율이 계산되기 때문에 원소조성이 다르더라도 메탄 1몰에 해당하는 당량은 일정하므로 이론적인 최대 메탄수율이 같게 된다. 반면, 원소조성에 따라 VS를 기준으로 한 각 기질의 이론적인 최대 메탄수율은 각각 다르다. 35°C를 기준으로 음식물 탈리액의 이론적인 최대 메탄수율은 Glucose보다 높은 0.60 mL CH₄/mg VS이고, 하수 슬러지는 0.41 mL CH₄/mg VS로 나타났다. VS를 기준으로 계산된 이론적인 최대 메탄수율은 원소조성에 따라 식 (1)을 바탕으로 계산하면 전환되는 메탄의 몰수가 다양하게 변하기 때문이며, 더불어 각 기질의 C/N비에 의한 영향으로 해석할 수 있다. Kayhanian과 Hardy³¹⁾는 C/N비가 영양염류가 미생물에 미치는 영향으로 인하여 소화조 내 불안정화를 야기 시키며, 하수슬러지 내 분해 가능한 유기물의 농도가 낮고 상대적으로 질소농도가 높을 때 혐기성소화에 관여하는 미생물이 영향을 받을 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서 사용된 음식물 탈리액과 하수슬러지의 원소조성 결과를 바탕으로 한 C/N비는 각각 14와 5로 나타났으며, C/N비가 낮은 하수슬러지의 유기물 분해율이 낮았는데 이는 높은 암모니아 농도가 미생물에 영향을 준 결과라고 해석된다. Kim 등³²⁾과 Jansen 등³³⁾의 연구에서도

Table 4. Elementary compositions and theoretical maximum methane yields of food waste leachate and sewage waste sludge

Parameters	Food waste leachate	Sewage waste sludge
C, %	47,3	39,3
H, %	8,0	6,1
O, %	41,2	44,1
N, %	3,4	8,0
S, %	0,2	0,5
C/N ratio	14	5
Chemical formula	C _{3,9} H ₆ O _{2,6} N _{0,2} S _{0,006}	C _{3,3} H _{6,1} O _{2,8} N _{0,6} S _{0,016}
Theo. methane yield at STP (mL CH ₄ / mg COD)	0,35	0,35
at 35°C	0,42	0,42
Theo. methane yield at STP (mL CH ₄ / mg VS)	0,50	0,34
at 35°C	0,60	0,41

음식물류폐기물과 하수슬러지의 메탄수율을 각각 0.27, 0.40 L CH₄/g VS_{rem.}와 0.12, 0.22 L CH₄/mg VS_{rem.}로 보고하였으며, 음식물류폐기물의 메탄수율이 하수슬러지보다 높게 나타났다.

3.2. BMP test를 통한 AD와 AD+MET에서 메탄수율

음식물 탈리액을 2 kg COD/m³으로 주입하여 AD와 AD + MET의 BMP test를 수행하였다. 초기 기질 주입 후 가스의 발생이 종료되는 시점에서의 COD를 측정하여 제거된 유기물을 바탕으로 도출된 메탄수율의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제거된 COD 기준으로 메탄수율은 AD와 AD + MET가 각각 0.27 L CH₄/g COD_{rem.}로 나타났고, 35°C로 환산하면 각각 0.32 L CH₄/g COD_{rem.}이었다. 실험 종료 후 제거된 COD당 메탄 수율은 두 반응조에서 거의 동일한 것을 알 수 있으며, 이론적인 최대 메탄수율에는 미치지 못하였지만, AD + MET 반응조에서 메탄발생이 종료되는 시점을 다소 앞당길 수 있었다. 이는 AD + MET가 AD보다 유기물로부터 메탄으로의 전환 속도를 증가시킨 것으로 추정할 수 있다. 이와 같은 결과는 Zhang 등⁴⁾과 Wang⁶⁾이 MET의 장점으로 보고한 고농도 유기성폐기물의 빠른 분해특성으로 설명될 수 있으며, 결과적으로 유기물의 분해속도의 향상이 메탄발생 속도를 증가시킨 것으로 해석할 수 있다. 하지만, 제거된 유기물을 기준으로 한 본 연구의 메탄수율 결과로 바이오가스의 생산량 극대화가 가능하다는 MET의 장점을 설명하기에는 다소 무리가 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서 BMP test를 통하여 MET의 전기화학적 반응이 AD의 메탄발생 속도를 증가시켰다고 추정할 수는 있었지만, 실제 전기화학적 추가 메탄생성으로 인한 발생량의 차이는 확인하지 못하였기 때문에 MET의 메탄발생 메커니즘을 정확히 규명할 수 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 연속식 AD와 AD+MET에서의 메탄수율 및 바이오 가스 함량

최근, MET가 결합된 Single chamber 혐기성소화에서 고농도 유기성폐기물의 빠른 분해가 가능할 뿐만 아니라 바이오가스의 생산량을 극대화 할 수 있다고 보고되었다.^{4,6)}

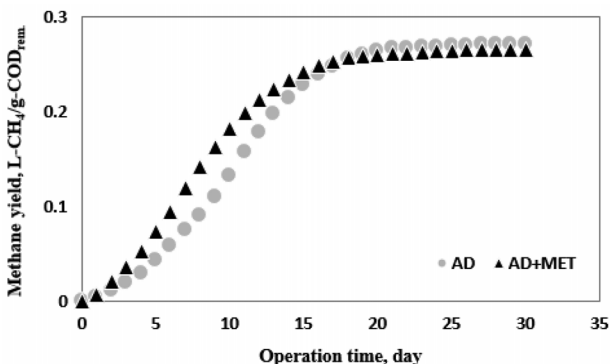


Fig. 2. Methane yields of AD and AD + MET based on removed COD.

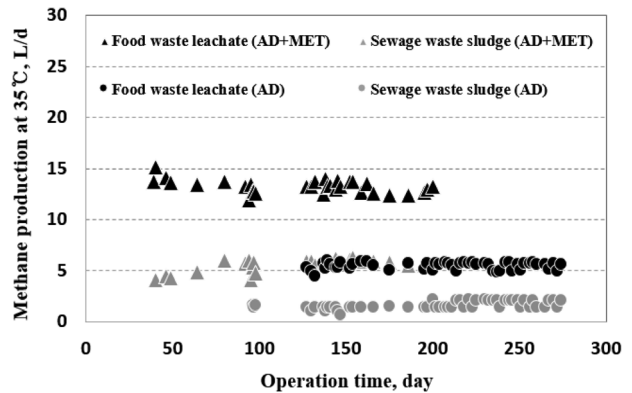


Fig. 3. Methane productions of conventional AD and AD equipped MET with food waste leachate and sewage waste sludge at 35°C.

이는 MET가 결합된 혐기성소화조에 전압을 공급해 줄 경우 유기물의 분해효율이 향상되고, 전기화학적 반응에 의한 추가적인 메탄생성이 가능하므로 메탄수율을 향상시킬 수 있다는 것이다.⁴⁾

본 연구에서 음식물 탈리액과 하수슬러지를 이용한 연속식 AD와 AD + MET의 안정화 후 메탄 발생량은 Fig. 3과 같다. 음식물 탈리액과 하수슬러지를 기질로 주입한 AD 반응조에서 안정화되기까지 소요된 기간은 각각 130일과 100일 정도였으며, 실제 AD의 안정화기간은 운전 초기부터 짧게는 2개월에서 많게는 9개월 이상까지 소요된다고 알려져 있다.¹¹⁾ Fig. 3에서 AD의 메탄발생량을 비교해 보면, 안정화 후 음식물 탈리액을 이용한 경우 평균 5.2 L/d가 발생하였고, 하수슬러지의 경우 평균 2.4 L/d가 발생하였으며, AD + MET의 경우 안정화 후 음식물 탈리액과 하수슬러지의 일 평균 메탄 발생량은 각각 14.2 L/d, 5.1 L/d로 나타났다. 하수슬러지에 비하여 음식물 탈리액의 평균 메탄발생량이 높았고, AD에서는 약 2배, AD + MET에서는 약 2.5배 정도로 높게 나타났다.

Fig. 4는 안정화 후 각 기질별 AD와 AD + MET에서 COD와 VS를 기준으로 한 실제 메탄수율을 나타낸 것이며, AD에 비하여 AD + MET에서의 메탄수율이 높은 것을 알 수 있다. 음식물 탈리액을 이용한 경우 실제 메탄수율은 AD와 AD + MET에서 각각 0.11과 0.28 L CH₄/g COD_{Inf.}이었으며, 하수슬러지는 각각 0.05와 0.17 L CH₄/g COD_{Inf.}이었다. 유입된 VS를 기준으로 계산하면 음식물 탈리액의 경우 각각 0.20과 0.46 L CH₄/g VS_{Inf.}, 하수슬러지의 경우 각각 0.09와 0.30 L CH₄/g VS_{Inf.}이었다.

위의 결과를 정리하면, ① AD에 비하여 AD + MET에서 실제 메탄수율이 높고, ② 하수슬러지보다 음식물 탈리액의 메탄수율이 더 높으며, ③ 유입된 VS 기준 메탄수율이 유입된 COD 기준 메탄수율보다 높음을 알 수 있다. ②와 ③의 결과는 앞 절에서와 같이 각 기질의 원소조성에 따른 메탄으로 전환 가능한 유기물질의 양과 C/N비에 따른 결과로 해석할 수 있으며, ①의 결과는 기타 문헌의 연구결과와 유사하였다.^{4,12-14)}

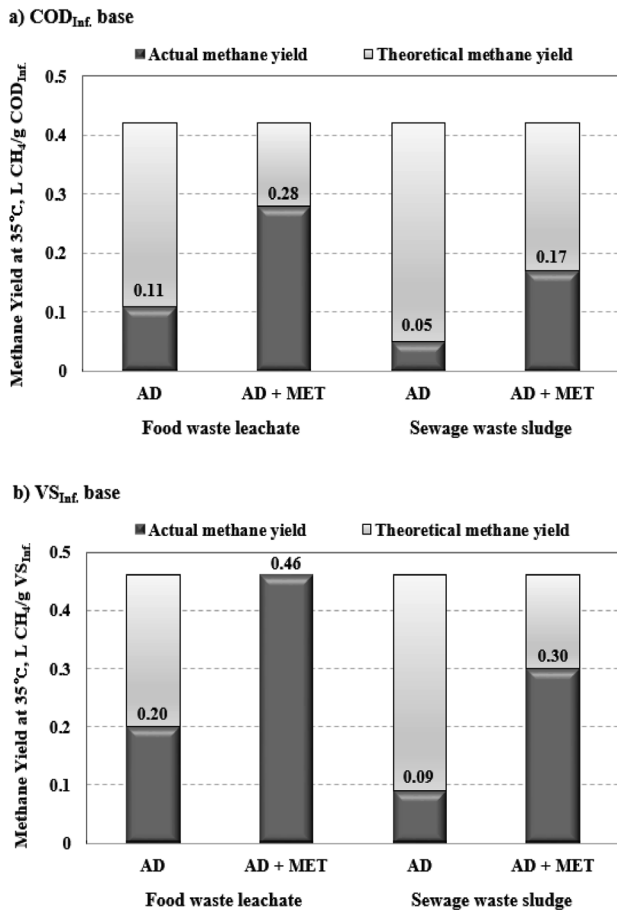


Fig. 4. Methane yields of AD and AD + MET with food waste leachate and sewage waste sludge after steady state based on a) COD_{Inf.} and b) VS_{Inf.}.

Table 5. Reported methane yields of AD compared to AD + MET

Authors	Reactor types	Methane Yield (L CH ₄ /g COD)	Ref.
Qi Yin et al.	AD	0.23	12)
	AD + Geobacter	0.28	
	AD + Geobacter + MET (single chamber)	0.36	
Nikolas X, and Valeria M.	AD	0.25	13)
	MET (two chamber)	0.40	
Bo et al.	AD	0.18	14)
	AD+MET (single chamber)	0.36	
B. Tartakovsky et al.	UASB (OLR 1,4 g COD/m ³ ·d)	0.28	4)
	UASB + MET (OLR 1,4 g COD/m ³ ·d)	0.35	
	UASB (OLR 2,0 g COD/m ³ ·d)	0.30	
	UASB + MET (OLR 2,0 g COD/m ³ ·d)	0.36	
	UASB (OLR 2,5 g COD/m ³ ·d)	0.24	
	UASB + MET (OLR 2,5 g COD/m ³ ·d)	0.31	
In this study	AD (Food waste leachate)	0.11	
	AD + MET (Food waste leachate)	0.28	
	AD (Sewage waste sludge)	0.05	
	AD + MET (Sewage waste sludge)	0.17	

실제, MET가 결합된 혐기성소화조의 여러 연구논문에서는 AD에 비하여 메탄수율이 높은 것으로 나타났고, Table 5에서와 같이 안정화 후 실험실 규모 실험결과 메탄수율이 0.31 - 0.41 L CH₄/g COD로 나타나 35°C에서 Glucose의 이론적 최대 메탄수율(0.42 L CH₄/g COD)과 거의 근접했다는 것을 알 수 있다.^{4,12-14)} 다만, 본 연구결과보다 메탄수율이 높게 나타난 것은 메탄수율을 유입된 기질의 농도가 아니라 제거된 기질의 농도를 기준으로 계산하였기 때문이다. 제거된 유기물이 일부 세포합성을 제외하고 메탄으로 전환되었다고 가정하면, 제거된 기질을 기준으로 도출된 메탄수율은 MET의 적용 유무에 관계없이 이론적인 최대 메탄수율과 같거나 유사하게 나타나야 한다. 하지만, 분명한 것은 AD + MET의 반응조 형태나 체류시간 및 유기물 부하에 따라 차이는 있으나, MET의 적용으로 메탄발생량이 증가한다는 것이다.

AD + MET의 메탄수율이 증가하는 것은 두 가지 원인으로 해석이 가능한데, 산화전극에서 유기물의 산화효율이 증가하는 것과, 환원전극에서 수소가 메탄으로 환원되는 효율이 증가하는 것이다. Tartakovsky 등³⁰⁾은 UASB에 MET를 결합하여 메탄수율을 연구한 결과에서 더 높은 메탄수율의 원인을 분석하기 위해 전기분해에 의해 생산되는 수소의 발생량을 예측하여 보정함으로써 그 원인을 분석하였다. 그들은 메탄수율이 증가하는 원인이 전기적 촉매작용으로 미생물의 활성이 높아져 COD로부터 메탄전환뿐만 아니라 수소로부터 전기화학적 메탄생성이 추가적으로 발생하였기 때문으로 보고하였다. 또한, Yin 등¹²⁾은 a) 일반적인 혐기성소화조와 b) MFC (Microbial Fuel Cell)에서 Acetate와 수소를 전자공여체로 활용하여 전기를 생산하는 미생물로 잘 알려진 *Geobacter*를 접종시킨 반응조, c) 여기에 추가적으로 MET를 결합한 반응조의 메탄발생량 연구를 통하여 a), b), c)의 메탄 수율이 각각 0.23, 0.28, 0.36 L CH₄/g COD_{deg}이었다고 발표하였다. 더불어, 메탄 수율이 증가된 반응조에서 이산화탄소의 함량이 낮아졌는데, 이는 b)에서 *Geobacter*에 의해 아세테이트의 산화효율이 증가하여 메탄수율이 향상되었고, C)에서는 환원전극에서 전기화학 반응에 의해 메탄발생량이 높아졌다는 것을 의미한다고 하였다. 메탄수율의 증가율을 기준으로 판단할 때 산화전극에서의 아세테이트 분해보다 환원전극에서의 전기화학적 반응이 더 깊게 반응한다고 추정하였다.

본 연구의 결과도 Tartakovsky 등⁴⁾에 의한 연구결과와 동일한 원인으로 해석이 가능하며, AD + MET에서 유입된 유기물이 더 많이 분해되었고, 전기화학적 반응에 의해 메탄이 생성된 결과라고 유추할 수 있다. 기타 논문에서도 유기물 분해에 의한 메탄 전환보다 CO₂와 H₂의 전기화학적 반응에 의한 메탄생성이 더 중요한 반응경로이며, 실제 MET에서 높은 메탄발생량과 동시에 CO₂ 발생량이 감소하는 것을 확인한 바 있다.¹²⁾

음식물 탈리액과 하수슬러지를 사용한 본 연구의 AD + MET에서 메탄수율이 AD에 비하여 높게 나타나는 결과를

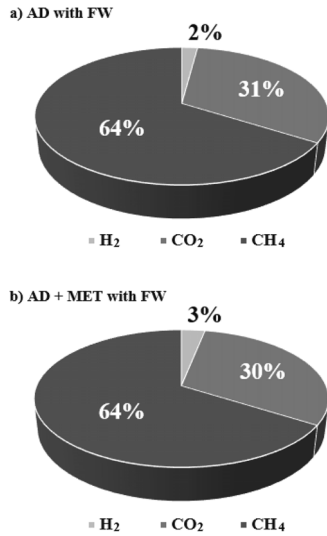


Fig. 5. Biogas contents (%) of food waste leachate with a) conventional AD and b) AD equipped MET at 35°C.

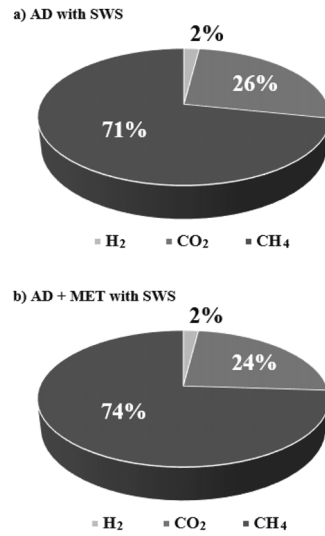


Fig. 6. Biogas contents (%) of sewage waste sludge with a) conventional AD and b) AD equipped MET at 35°C.

바탕으로, 그 원인이 산화전극에서의 유기물 산화효율의 증가로 인한 것인지, 혹은 환원전극에서의 이산화탄소와 수소에 의한 전기화학적 반응에 의한 메탄생성인지를 결정하는 것은 어려움이 있다. 따라서 안정화 후의 운전조건에서 바이오가스 함량을 분석하였고, 그 결과는 Fig. 5, 6과 같다. 음식물 탈리액을 주입한 AD와 AD + MET의 안정화 후 평균 메탄함량은 각각 64%로 동일하였으며, 이산화탄소의 경우 각각 31, 30%이었다(Fig. 5). 만약, AD에 비하여 AD + MET가 높은 메탄과 낮은 이산화탄소의 함량으로 나타났다면 추가적인 메탄생성이 진행됨을 의미하지만, 그 차이가 매우 작은 것을 확인할 수 있었다. 하수슬러지의 경우도 AD의 메탄과 이산화탄소의 함량이 각각 71%, 26%로 나타났고, AD + MET는 각각 74%, 24%로 음식물 탈리액의 결과와 동일하게 나타났다(Fig. 6).

도출된 결과 중 음식물 탈리액을 주입한 AD + MET의 초기 40일까지의 메탄함량은 40%에서 80%까지 빠르게 증가하였고, 약 50일 이후 운전시간에 따라 차츰 감소하여 65%를 지속적으로 유지하였다. 이산화탄소의 함량은 운전초기 40일까지 50%에서 20%까지 빠르게 감소하였다가 40일 이후 단계적으로 증가하여 35-40%를 유지하였다(Fig. 7). 하수슬러지의 AD + MET 역시 이와 유사한 결과를 나타내었다(Fig. 8). 이는 MET가 안정화 초기에는 환원전극에서의 전기화학적 반응을 통하여 빠르게 안정화 되는데 기여는 하지만, 안정화 이후에는 산화전극에서의 유기물 제거에 따른 메탄발생이 주된 반응이라는 것을 알 수 있다.

즉, 환원전극에서의 메탄발생은 그 속도를 증가시켜 운전 초기 빠른 안정화에 기여하였으나, 안정화 후 일정기간 이후부터 산화전극에서의 유기물 제거에 따른 메탄생성이 주된 기작인 것으로 판단할 수 있다. 따라서, 안정화 후 평균 바이오가스의 함량을 통하여 AD + MET에서의 메탄수율이 높게 나타난 결과는 산화전극에서 유기물 산화효율이

증가하여 더 많은 메탄이 발생한 것으로 유추할 수 있으며, 이러한 반응 기작을 보다 명확하게 해석하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

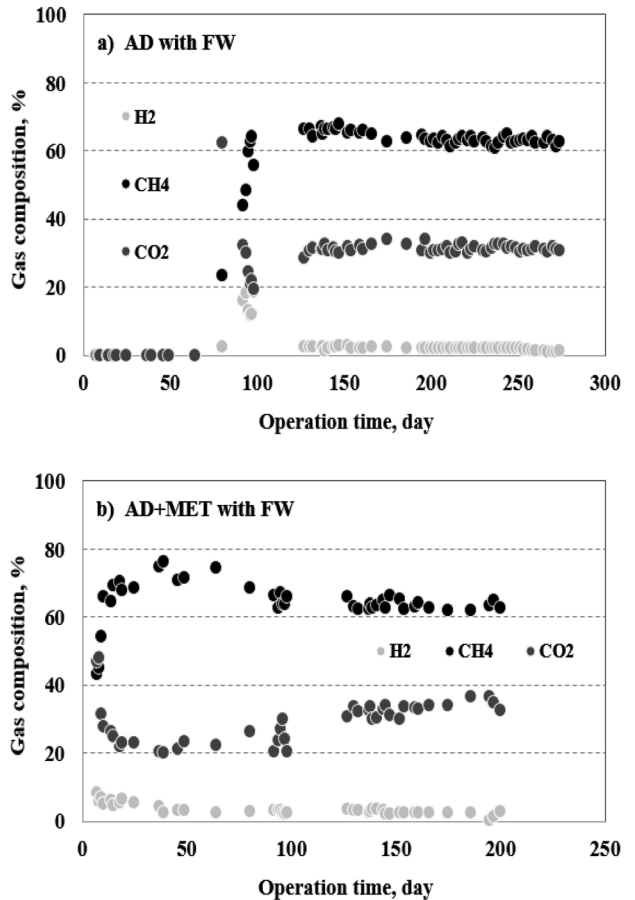


Fig. 7. Biogas contents (%) of food waste leachate with (a) conventional AD and (b) AD equipped MET at 35°C.

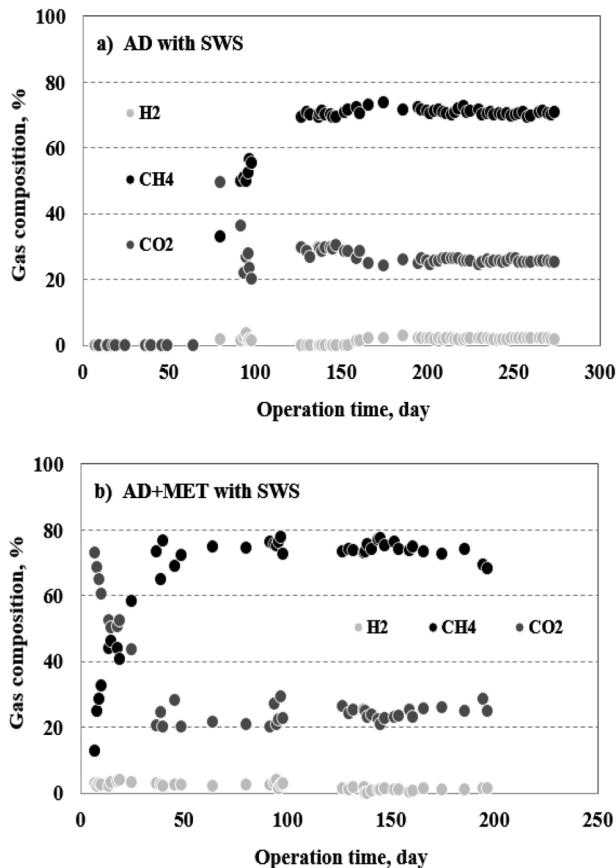


Fig. 8. Biogas contents (%) of sewage waste sludge with a) conventional AD and b) AD equipped MET at 35°C.

4. 결론

유기성폐기물로부터 생산 가능한 메탄수율을 산정하기 위하여 원소분석을 통한 이론적인 메탄수율 산정, BMP test와 연속 혐기성소화조를 이용한 메탄수율을 산출하였다. 연속 혐기성소화조에서는 MET를 적용하여, 미생물 전기화학기술이 메탄수율에 미치는 영향을 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 유입된 음식물 탈리액과 하수슬러지가 35°C에서 100% 제거되었을 때의 COD 기준 이론적인 최대 메탄수율은 각각 0.42 L CH₄/g COD_{inf}로 동일하였으며, VS 기준 이론적인 최대 메탄수율은 각각 0.60, 0.41 L CH₄/g COD_{inf}이었다.
- 2) 음식물 탈리액을 이용한 BMP Test에서의 AD와 AD + MET의 메탄수율은 각각 0.27 L CH₄/g COD_{rem}로 동일하게 나타났으며, 연속식 AD와 AD + MET의 메탄수율은 각각 0.11, 0.28 L CH₄/g COD_{inf}로 나타났다. 하수슬러지를 이용한 연속식 AD와 AD + MET의 메탄수율은 각각 0.05, 0.17 L CH₄/g COD_{inf}로 나타났다. MET의 전기화학적 반응은 AD의 유기물 제거효율을 증가시키고 그에 따른 메탄전환속도를 증가시키는 것으로 나타났다.
- 3) 음식물 탈리액과 하수슬러지를 주입한 연속식 AD에

비하여 AD + MET에서 안정화 후 메탄가스 발생량과 메탄수율이 모두 높게 나타났으며, MET가 혐기성소화조의 메탄발생량을 증대시키는 것으로 나타났다.

4) 바이오가스 함량 분석 결과 AD + MET의 운전초기에는 전기화학적 반응에 의해 AD보다 빠른 메탄발생이 이루어졌고, 안정화 후 AD와 AD + MET의 바이오가스 함량은 유사하게 나타났다.

5) 메탄발생량 및 메탄수율의 증가원인을 분석한 결과 안정화 초기에는 환원전극에서 전기화학적으로 빠른 메탄전환이 일어나고, 그 이후에는 산화전극에서 유기물 분해효율이 향상되어 메탄발생량이 증가된 것으로 추정된다. 즉, 전체 운전기간 중 AD + MET의 높은 메탄발생은 환원전극에서 전기화학적 메탄발생보다 산화전극에서 유기물 분해를 향상에 따른 메탄전환 반응에 의한 것으로 유추할 수 있다.

Acknowledgement

이 논문은 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2015H1-C1A1035673).

KSEE

References

1. Guo, X., Liu, J. and Xiao, B., "Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(3), 1342~1347(2013).
2. Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R., "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**(6), 755~781(2008).
3. Zhang, Y. and Angelidaki, I., "Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: recent advances and future challenges," *Water Res.*, **56**, 11~25(2014).
4. Zhang, J., Zhang, Y., Quan, X., Chen, S. and Afzal, S., "Enhanced anaerobic digestion of organic contaminants containing diverse microbial population by combined microbial electrolysis cell (MEC) and anaerobic reactor under Fe(III) reducing conditions," *Bioresour. Technol.*, **136**, 273~280(2013).
5. Cheng, S. and Logan, B. E., "Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis," *PNAS*, **104**(47), 18871~18873(2007).
6. Wang, A., Liu, W., Ren, N., Cheng, H. and Lee, D.-J., "Reduced internal resistance of microbial electrolysis cell as factor of configuration and stuffing with granular activated carbon," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(24), 13448~13492(2010).
7. Michaud, S., Bernet, N., Buffiere, P., Roustan, M. and Molletta, R., "Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactors," *Water Res.*, **36**(5), 1385~1391(2002).

8. Matt, E. G., Katherine, D. M. and Roderick, I. M., "Methanogenic population dynamics during start-up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids," *Bio-technol. Bioeng.*, **57**(3), 342~355(1998).
9. Feng, Y., Zhang, Y., Chen, S. and Quan, X., "Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron-graphite electrode," *Chem. Eng. J.*, **259**, 787~794(2015).
10. Kroeker, E. J., Schulte, D. D., Sparling, A. B. and Lapp, H. M., "Anaerobic treatment process stability," *Water Pollut. Control Fed.*, **51**(4), 718~727(1979).
11. Lauwers, A. M., Heinen, W., Gorris, L. G. M. and van der Drift, C., "Early stage in biofilm development in methanogenic fluidized bed reactors," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **33**(3), 352~358(1990).
12. Yin, Q., Zhu, X., Zhan, G., Bo, T., Yang, Y., Tao, Y., He, X., Li, D. and Yan, Z., "Enhanced methane production in an anaerobic digestion and microbial electrolysis cell coupled system with co-cultivation of *Geobacter* and *Methanosarcina*," *J. Environ. Sci.*, JES-00496(2015).
13. Nikolaos, X. and Valeria, M., "Performance and bacterial enrichment of bioelectrochemical systems during methane and acetate production," *INT J Hydrogen Energy*, **39**(36), 21864~21875(2014).
14. Bo, T., Zhu, X., Zhang, L., Tao, Y., He, X., Li, D. and Yan, Z., "A new upgraded biogas production process: Coupling microbialelectrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor," *Electrochem. Communi.*, **45**, 67~70(2014).
15. Geelhoed J. S. and Stams A. J., "Electricity-assisted biological hydrogen production from acetate by *geobacter sulfurreducens*," *Environ. Sci. Technol.*, **45**(2), 815~820(2011).
16. Asrinari Di San Marzano, C.-M., Binot, R., Bol, T., Fropiat, J.-L., Hutschemakers, J., Melchior, J.-L., Perez, I. Naveau, H. and Nymys, E.-J., "Volatile fatty acids, an important state parameter for the control of the reliability and the productivities of methane anaerobic digestions," *Biomass*, **1**(1), 47~59(1981).
17. Zhan, G., Zhang, L., Li, D., Su, W., Tao, Y. and Qian, J., "Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell," *Bioresour. Technol.*, **116**, 271~277(2012).
18. Chae, K. J., Jang, Am, Yim, S. K. and Kim, I. S., "The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure," *Bioresour. Technol.*, **99**(1), 1~6(2008).
19. Forester-Carneiro, T., Perez, M. and Rpmoro, L. I., "Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste," *Bioresour. Technol.*, **99**(15), 6994~7002(2008).
20. Angelidaki, I. and Ahring, B. K., "Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure," *Water Sci. Technol.*, **41**(3), 189~194(2000).
21. Najafpour a., G. D., Zinatizadeh, A. A. L., Mohamed, A. R., Hasnain Isa, M. and Nasrollahzadeh, H., "High-rate anaerobic digestion of palm oil mill effluent in an upflow anaerobic sludge-fixed film bioreactor," *Proc. Biochem.*, **41**(2), 370~379(2006).
22. Rabelo, S. C., Carrere, H., Maciel Filho, R. and Costa, A. C., "Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept," *Bioresour. Technol.*, **102**(17), 7887~7895(2011).
23. Talarposhti, A. M., Donnelly, T. and Anderson, G. K., "Colour removal from a Simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor," *Water Res.*, **35**(2), 425~432(2001).
24. Angelidaki, I. and Sanders, W., "Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants," *Environ. Sci. Biotechnol.*, **3**(2), 117~129(2004).
25. Hansen, K. H., Angelidaki, I. and Ahring, B. K., "Anaerobic digestion of Swine manure: Inhibition by ammonia," *Water Res.*, **32**(1), 5~12(1998).
26. Ehimen, E. A., Holm-Nielsen, J. B., Poulsen, M. and Boelsmand, J. E., "Influence of different pretreatment routes on the anaerobic digestion of a filamentous algae," *Renew. Energy*, **50**, 476~480(2013).
27. Gough, H. L., Nelsen, D., Muller, C. and Ferguson, J., "Enhanced Methane Generation During Thermophilic Co-Digestion of Confectionary Waste and Grease-Trap Fats and Oils with Municipal Wastewater Sludge," *Water Environ. Res.*, **85**(2), 175~183(2013).
28. Zhou, P., Elbeshbishy, E. and Nakhia, G., "Optimization of biological hydrogen production for anaerobic co-digestion of food waste and wastewater biosolids," *Bioresour. Technol.*, **130**, 710~718(2012).
29. Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H. and Tan, T., "The Anaerobic Co-digestion of Food Waste and Cattle Manure," *Bioresour. Technol.*, **129**, 170~176(2012).
30. Tartakovskiy, B., Metha, P., Bourque, J. S. and Guiot, S. R., "Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater," *Bioresour. Technol.*, **102**, 5685~5691(2011).
31. Kayhanian, M. and Hardy, S., "The impact of four design parameters on the performance of a high-solids anaerobic digestion of municipal solid waste for fuel gas production," *Environ. Technol.*, **15**(6), 557~567(1994).
32. Kim, H. W., Han, S. K. and Shin, H. S., "The optimization of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge," *Waste Manage. Res.*, **21**(6), 515~526(2003).
33. la Cour Jansen, J., Gruvberger, C., Hanner, N., Aspegren, H. and Svard, A., "Digestion of sludge and organic waste in the sustainability concept for Malmö, Sweden," *Water Sci. Technol.*, **49**(10), 163~169(2004).
34. Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA(1995), 19th Edition.