

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/305683623>

# Performance of Upflow Anaerobic Bioelectrochemical Reactor Compared to the Sludge Blanket Reactor for Acidic...

Article · June 2016

DOI: 10.4491/KSEE.2016.38.6.279

CITATIONS

2

READS

88

7 authors, including:



**Young-Chae Song**

Korea Maritime and Ocean University

106 PUBLICATIONS 704 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Nanthakumar Kuppanan**

The Energy and Resources Institute

15 PUBLICATIONS 98 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



**Sanjukta Subudhi**

The Energy and Resources Institute

37 PUBLICATIONS 352 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Microbial Electrochemical (MEC) [View project](#)



Fluoride Adsorption [View project](#)

All content following this page was uploaded by [Young-Chae Song](#) on 28 July 2016.

The user has requested enhancement of the downloaded file. All in-text references [underlined in blue](#) are added to the original document and are linked to publications on ResearchGate, letting you access and read them immediately.

## 상향류식 혐기성 슬러지 블랭킷 반응조에 비교한 생물전기화학 반응조의 산성 주정폐수처리성능

### Performance of Upflow Anaerobic Bioelectrochemical Reactor Compared to the Sludge Blanket Reactor for Acidic Distillery Wastewater Treatment

풍경 · 송영채<sup>†</sup> · 유규선\* · 반와리 랄\*\* · 난다쿠마르 쿠파난\*\* · 산죽타 수부디\*\* · 최태선  
Qing Feng · Young-Chae Song<sup>†</sup> · Kyuseon Yoo\* · Banwari Lal\*\*  
Nanthakumar Kuppanan\*\* · Sanjukta Subudhi\*\* · Tae Seon Choi

한국해양대학교 환경공학과 · \*전주대학교 토목환경공학과 · \*\*인도 에너지자원연구소

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Korea

\*Department of Civil & Environmental Engineering, Jeonju University, Korea

\*\*Environmental and Industrial Division, The Energy and Resources Institute, India

(Received March 18, 2016; Revised April 8, 2016; Accepted April 11, 2016)

**Abstract :** The performance of upflow anaerobic bioelectrochemical reactor (UABE), equipped with electrodes (anode and cathode) inside the upflow anaerobic reactor, was compared to that of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor for the treatment of acidic distillery wastewater. The UASB was stable in pH, alkalinity and VFAs until the organic loading rate (OLR) of 4.0 g COD/L.d, but it became unstable over 4.0 g COD/L.d. As a response to the abrupt doubling in OLR, the perturbation in the state variables for the UABE was smaller, compared to the UASB, and quickly recovered. The UABE stability was better than the UASB at higher OLR of 4.0-8.0 g COD/L.d, and the UABE showed better performance in specific methane production rate (2,076 mL CH<sub>4</sub>/L.d), methane content in biogas (66.8%), and COD removal efficiency (82.3%) at 8.0 g COD/L.d than the UASB. The maximum methane yield in UABE was about 407 mL/g COD<sub>r</sub> at 4.0 g COD/L.d, which was considerably higher than about 282 mL/g COD<sub>r</sub> in UASB. The rate limiting step for the bioelectrochemical reaction in UABE was the oxidation of organic matter on the anode surface, and the electrode reactions were considerably affected by the pH at 8.0 g COD/L.d of high OLR. The maximum energy efficiency of UABE was 99.5%, at 4.0 g COD/L.d of OLR. The UABE can be an advanced high rate anaerobic process for the treatment of acidic distillery wastewater.

**Key Words :** Acid, Distillery Wastewater, Anaerobic, Bioelectrochemical, Upflow Anaerobic Bioelectrochemical Reactor (UASB)

**요약 :** 중화하지 않은 주정폐수를 처리할 때 상향류식 혐기성반응조에 전극을 배치한 생물전기화학반응조의 성능을 UASB 공정과 비교하였다. UASB 공정은 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 이하에서 pH, VFA 및 알칼리도 등에 있어서 안정한 상태를 유지하였지만, 4.0 g COD/L.d 이상의 유기물부하율에서는 불안정하였다. 그러나, 생물전기화학 반응조는 UASB 반응조에 비하여 유기물부하율 배가시 상태변수들의 변동폭이 작았으며, 빠르게 정상상태로 회복하였다. 생물전기화학 반응조는 4.0-8.0 g COD/L.d의 높은 유기물부하율에서 상태변수들이 UASB 반응조에 비하여 안정하였으며, 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 비메탄발생율(2,076 mL CH<sub>4</sub>/L.d), 바이오가스의 메탄함량(66.8%) 그리고 COD 제거율(82.3%) 등의 측면에서 UASB 반응조보다 우수하였다. 생물전기화학 반응조의 메탄수율은 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서 약 407 mL/g COD<sub>r</sub>로 최대값을 보였으며, 이 값은 UASB의 282 mL/g COD<sub>r</sub>보다 크게 높았다. 중화하지 않은 산성 주정폐수를 처리하는 생물전기화학 반응조의 전극반응에서 율속단계는 산화전극반응이었으며, 전극반응은 높은 유기물부하율에서 pH에 의해서 크게 영향을 받았다. 생물전기화학 반응조는 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서 99.5%의 최대에너지효율을 보였다. 중화하지 않은 산성 주정폐수를 처리하는 생물전기화학 반응조는 UASB 공정보다 진보된 고율 혐기성 기술이 될 수 있다.

**주제어 :** 산성, 주정폐수, 혐기성, 생물전기화학, UASB

## 1. 서론

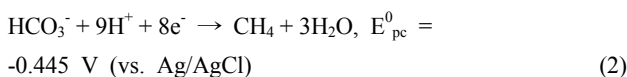
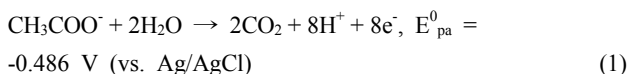
알콜은 사탕수수에서 추출한 당밀을 직접 발효시키거나 곡류(쌀, 보리쌀, 옥수수 등) 또는 서류(감자, 고구마, 타피오카 등)에 함유된 전분을 효소를 이용하여 당화시킨 뒤 발효시켜 생산한다. 술의 정(Spirit)이라 불리는 주정은 알콜 성분이 85% 이상인 액체로서 알콜발효 산물을 증류하여 생산하는데 이 과정에서 증류 잔류물인 폐액이 다량으로 발생한다.<sup>1)</sup> 폐액에 포함된 유기고형물들은 일반적으로 스크린

이나 원심분리기를 통하여 분리한 뒤 사료화하거나 퇴비화 등의 방법으로 처리한 뒤 토양개량제 등으로 활용한다.<sup>2)</sup> 액상의 잔류 주정폐수는 COD (chemical oxygen demand) 함량이 30-120 g/L 정도로 대단히 높기 때문에 주로 상향류식 혐기성 슬러지 블랭킷(upflow anaerobic sludge blanket, UASB), 혐기성 필터(anaerobic filter, AF) 등의 고율혐기성공정을 이용하여 처리하여 왔다.<sup>3-6)</sup> 그러나, 주정폐수에 함유된 유기물은 쉽게 발효 가능한 물질이 발효되고 난 잔류물이기 때문에 생분해도가 낮으며, 암갈색의 색도와 황산염, 질소 및

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: soycc@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4417 Fax: 051-410-4415

인의 농도가 높은 것이 특징이다.<sup>1,6-8)</sup> 따라서, 주정폐수는 고울염기성공정을 이용한 처리시에 COD 및 색도의 제거율이 만족스럽지 못한 경우가 많았다.<sup>1,9)</sup> 이때, 주정폐수에 함유된 황산염은 메탄균과 기질경쟁관계에 있는 황산염환원균에 의해 황화물로 전환된다. 환원된 형태의 생성물인 황화물, 황화수소 등의 황화합물은 혐기성소화공정에서 메탄생성반응을 크게 저해하는 것으로 알려지고 있다.<sup>7,10,11)</sup> 또한, 주정폐수는 pH가 3.0-4.5 정도로 대단히 낮기 때문에 고울염기성 공정으로 직접 유입시켜 처리할 경우 공정이 불안정해지는 문제가 발생하였으며, 높은 유기물부하율로 운전할 수 없었다.<sup>3,4)</sup> 따라서, 주정폐수처리에 사용하고 있는 대부분의 혐기성공정들은 먼저 중화공정을 필요로 하고 있다.<sup>13,14)</sup> 그러나, 주정폐수를 중화시키기 위하여 사용하는 소석회, 가성소다 등은 공정의 운전비용을 상승시킬 뿐만 아니라, 많은 양의 화학슬러지를 발생시키기 때문에 슬러지 처리가 새로운 부담이 되고 있다.

생물전기화학 혐기성소화공정은 기존의 혐기성반응조에 일정한 전위를 유지하는 산화전극과 환원전극을 설치한 공정이다. 생물전기화학공정에 설치된 전극의 표면에는 전기적으로 활성을 가진 미생물이 부착성장하게 되는데 아래 식 (1) 및 (2)에서와 같이 산화전극에서는 초산이온과 같은 유기산 이온의 산화반응이 일어나며, 환원전극에서는 이산화탄소의 용해반응에서 생성된 중탄산염 이온으로부터 메탄이 생성되는 생물전기화학적 환원반응이 일어나게 된다.<sup>14-17)</sup>



따라서, 생물전기화학 혐기성공정에서는 전통적인 혐기성 공정에서와 같이 유기물의 분해반응이 부유 혐기성미생물에 의해서 이루어지지만 중탄산염 이온을 메탄으로 환원시키는 생물전기화학반응에 의해서 추가적인 메탄이 생성되어 생물전기화학 반응조에서 메탄생성량과 바이오가스의 메탄함량은 대조구에 비하여 높게 된다.<sup>16,18)</sup> 특히, 생물전기화학 혐기성공정에서는 연속적으로 유기산 이온을 분해시키고 이때 생성되는 중탄산염 이온을 환원시킴으로써 수소이온을 제거하기 때문에 상대적으로 낮은 알카리도에서도 안정한 pH 값을 유지할 수 있는 것으로 알려지고 있다.<sup>16)</sup>

본 연구에서는 산성 주정폐수의 처리시 중화공정으로 인한 약품비의 부담과 슬러지처리 문제를 경감시키기 위한 대안을 찾기 위하여 중화과정을 거치지 않은 산성 주정폐수를 상향류식 생물전기화학 반응조(upflow anaerobic bioelectrochemical reactor, UABE)를 이용하여 처리하는 동안 pH, 알카리도, VFAs 등의 상태변수들의 변화와 COD제거율, 비메탄생성량 및 바이오가스의 메탄함량 등을 평가하였으며, 동일한 조건에서 운전한 UASB 공정과 비교하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 전극 제작

UABE반응조의 산화전극 및 환원전극은 흑연섬유직물(graphite fiber fabric, GFF, Samjung C&G Co., Korea), 다중벽탄소나노튜브(multiwall carbon nanotube, MWCNT, Carbon Nono-material Technology Co., Ltd., Korea), 팽창흑연(exfoliated graphite, EG) 그리고 염화니켈을 이용하여 제작하였다. 산화전극과 환원전극의 제작과정을 간략히 설명하면, 먼저 GFF와 MWCNT의 불순물을 제거하고 표면의 친수성을 향상시키기 위하여 농질산 용액(60% v/v)에 24시간 침지시킨 후 60분 동안 초음파 처리하였으며, 수돗물로 세척한 뒤 105℃의 건조기(drying oven; UP600, Memmert, DE., Germany)에 건조하였다.<sup>19)</sup> GFF의 전기 전도성을 향상시키기 위해 NiCl<sub>2</sub> 1 g/L을 함유한 전해질에 담구어 30 V에서 30분 동안 전기영동법으로 GFF 표면에 Ni를 부착시켰다. 이때 GFF는 작업전극으로 스텐망은 대전극으로 사용하였다. GFF의 표면에 EG, MWCNT 그리고 니켈을 혼합하여 만든 반죽을 스크린 프린팅하여 비계를 만들었으며, 200℃에서 열압착하여 전극을 완성하였다. 이때 반죽은 EG 1 g, MWCNT 1 g, 그리고 NiCl<sub>2</sub> 0.1 g을 알콜에 녹인 뒤, 콜타르피치 1 g을 톨루엔에 녹인 용액과 혼합하여 제조하였다. 여기서, EG는 이전 연구에서 사용된 방법<sup>20)</sup>을 따라 산처리된 입상흑연(Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)을 극초단파기(KR-B151, 600 W, Daewoo Co., Korea)에서 10초간 처리하여 산화된 팽창흑연을 준비한 후, pH 6~7이 될 때까지 흐르는 수돗물에 세척한 뒤 건조시켰으며, 표면을 환원시키기 위해 증류수와 hydrazine (80%, Chameleon Analytical Reagent, Japan)을 1000 : 1 비율로 혼합한 용액에 주입한 뒤 초음파로 20분간 처리한 뒤 건조시켜 준비하였다. 완성된 전극은 Song 등<sup>20)</sup>의 방법에 따라 1% 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS) 용액에 24시간 동안 침지시켜 친수성을 향상시킨 뒤 실험에 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 운전

바닥이 역아치형인 직경 15 cm의 아크릴 관을 이용하여 유효부피가 약 5.5 L인 상향류식 반응조 2벌을 제작하였다(Fig. 1). 각각의 반응조는 하단으로부터 5 cm 위치에는 유입밸브를 설치하였으며, 반응조의 내부에는 유출단이 바닥으로 향하는 곡관을 유입밸브에 부착시킴으로써 유입수가 역아치형 바닥의 중심으로 주입되어 고르게 분배될 수 있도록 하였다. 반응조의 상부로부터 15 cm 위치에 유출구를 반응조 외벽에 설치하고 유출구에는 U 형관을 설치하여 유출구를 통한 외기의 유입을 차단하였다. 반응조의 상단에는 프랜지형의 덮개를 설치하여 밀봉하였으며, 덮개에는 가스배출구, 바이오가스 시료채취구 그리고 액상 시료채취관을 각각 설치하였다. 바이오가스채취구와 액상 시료채취관의 상단은 Butyl-rubber stopper를 이용하여 기밀상태가 유지되도록 하였다. 바이오가스배출 밸브는 고무관으로 부상

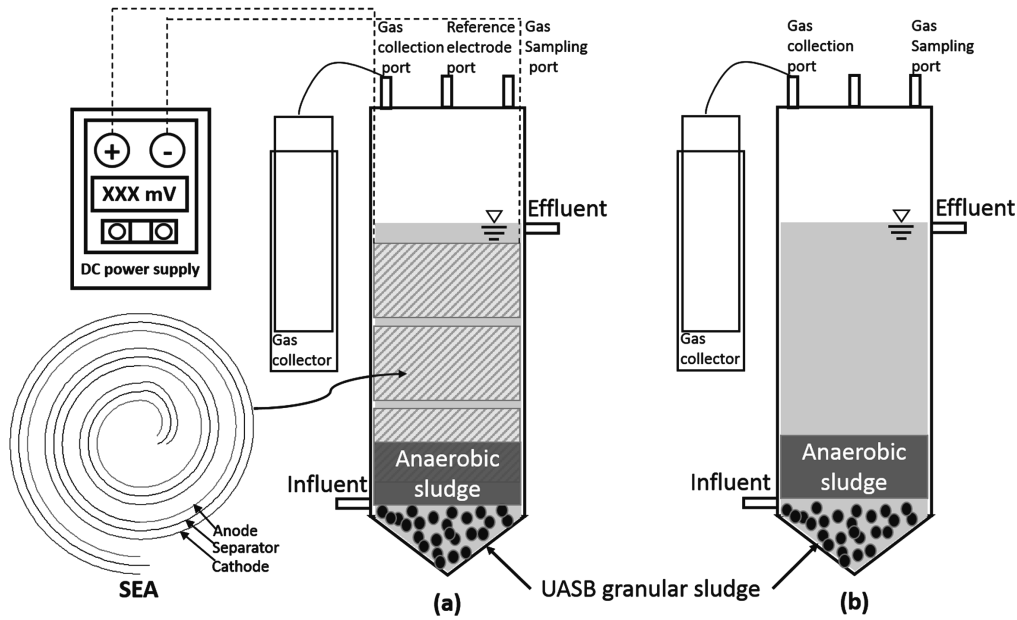


Fig. 1. Schematic diagram of (a) UABE and SEA, (b) UASB reactor.

식 가스 수집기와 연결하여 바이오가스 발생량을 확인할 수 있도록 하였으며, 가스수집기 내부에는 바이오가스의 재용해를 막기 위하여 산성화된 포화염수를 충전하였다. 상기와 같은 과정을 거쳐 준비가 완료된 상향류식 반응조 1벌은 UASB 반응조로 사용하였다(Fig. 1(a)). 또한, 제작한 산화전극과 환원전극을 미리 정한 규격(7 cm × 70 cm)으로 재단한 뒤 폴리프로필렌 부직포를 사이에 끼워 교번하여 산화전극-부직포-환원전극-부직포의 순으로 적층하여 전극-분리막 일체형장치(separator and electrode assembly, SEA) 3벌을 만들었으며, 나선형으로 감아 상향류식 반응조의 내부에 적층하여 상향류식 UABE 반응조를 완성하였다(Fig. 1(b)). 이때 외부직류전원(OPM series, ODA Technologies Co. Ltd, Inchoen, Korea)을 이용하여 UABE 반응조의 산화전극과 환원전극의 전위차를 0.5 V로 유지시켰다.

(주) HJ 에탄올에서 운영 중인 UASB 공정에서 입상슬러지를 채취하였으며, S 하수종말처리장의 혐기성소화조에서 채취한 혐기성슬러지를 같은 비율로 혼합한 뒤 UASB 반응조와 UABE 반응조에 각각 3 L씩 식량하였다. (주) MH 에탄올에서 채취한 산성 주정폐수를 UASB 반응조와 UABE

반응조에 증화시키지 않고 직접 주입하여 초기운전을 시작하였다. 이때 유기물부하율은 0.5 g COD/L.d이었다. 식중에 사용한 혐기성슬러지는 pH 6.52, 알카리도 683 mg/L as CaCO<sub>3</sub>이었다. 주정폐수는 평균 pH 3.8 ± 0.2로 강산성이었으며, 총고형물(total solids)이 28.3 ± 2.4 g/L이고 TCOD가 36.9 ± 1.4 g/L인 고농도 유기성폐수이었다(Table 1). UABE 반응조와 UASB 반응조를 운전하는 동안 pH, VFA, COD 및 바이오가스발생량 및 메탄함량 등을 모니터링하고 반응조가 안정하다고 판단하였을 때 유기물부하율을 1.0 g COD/L.d에서 8.0 g COD/L.d까지 단계적으로 배가하였다.

### 2.3. 분석 및 계산

UABE 반응조와 UASB 반응조를 운전하는 동안 바이오가스 발생량은 1일 1회 정량하였으며, 바이오가스의 성분은 열전도도검출기와 Porapak Q 분리관(6 ft × 1/8" SS)이 장착된 GC (Series 580, GawMac Instrument Co., PA, USA)을 이용하여 1일 1회 분석하였다. 이때 메탄생성량은 아래 식(3)을 이용하여 표준상태(standard temperature and pressure, STP)로 전환하였다.

Table 1. Characteristics of inoculum and distillery wastewater

Parameters	Granular sludge	Anaerobic sludge	Distillery wastewater
pH	7.34	6.52	3.8 ± 0.2
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	-	683	-
VFAs (mg/L as COD)	-	364	-
TS (g/L)	-	16.2	28.3 ± 2.4
VS (g/L)	-	8.5	26.5 ± 4.3
TCOD (g/L)	-	20.6	36.9 ± 1.4
SCOD (g/L)	-	1.9	26.8 ± 0.4
Sulfate (g/L)	-	-	1.39 ± 0.13

$$V_{CH_4}(at\ STP, mL) = V_{CH_4}(at\ T, mL) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (3)$$

여기서, T는 혐기성반응조의 운전온도(°C)이며, W는 운전온도에서의 포화수증기압(mmHg)이다. 혐기성반응조 유출수의 pH와 알카리도는 1일 1회 pH 미터(Orion Model 370)와 Standards Methods (2005)에 따라 분석하였으며, VFAs의 농도 및 성분은 혐기성 반응조의 상태가 안정화 되었을 때 UV (ultraviolet) 검출기와 Aminex HPX-87H 분리관이 장착된 HPLC (DX-500, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. COD

및 황산염은 Standards Methods (2005)에 따라 주 2회 분석하였다(APHA, 2005). UABE 반응조의 산화전극과 환원전극 사이의 전위는 휴대용디지털멀티미터(DM-1010, Dong Hwa Electronics, Co., Incheon, Korea)를 이용하여 측정하였다. 이때 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극(RE-1B, ALS Co., Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하였다. UABE 반응조에서 외부회로에 흐르는 전류는 디지털멀티미터(cDAQ-9174, National Instruments, USA)를 이용하여 관측하였으며, 전류밀도는 관측전류를 UABE 반응조의 유효용적으로 나누어 계산하였다. 산화전극 및 환원전극의 전기화학특성은 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)과 타펠기울기(Tafel plot)를 이용하여 비교 평가하였다. 전기화학 임피던스 분광 실험은 개방회로상태에서 10 kHz에서 10 MHz의 주파수 범위에서 실시하였으며, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극(RE-1B, ALS Co., Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하였다. 전기화학 임피던스 분광 실험결과는 용액의 오염저항과 용량임피던스가 직렬로 연결되고 전자전달저항과 Warburg 요소로 이루어진 패러데이 임피던스가 병렬로 연결된 Randle의 등가회로모델을 이용하여 구하였다. 타펠기울기는 전류-전압실험 결과에 대한 타펠곡선으로 나타낸 뒤 결정계수( $r^2$ )

값이 0.999 이상인 직선구간의 기울기로 결정하였다. UABE 반응조의 에너지효율은 아래 식 (4)에서 보는 바와 같이 발생한 메탄가스의 에너지 함량을 UABE 반응조에서 제거된 유기물의 에너지 함량과 공급된 전기에너지 량의 합으로 나누어 계산하였다.<sup>17)</sup>

$$\eta_T(\%) = \frac{W_{CH_4}}{W_S + W_E} \times 100 \quad (4)$$

여기서,  $W_{CH_4}$  ( $= \Delta G_{CH_4} \times n_{CH_4}$ )는 메탄생성량( $= n_{CH_4}$ , mol/day)과 메탄이 물과 이산화탄소로 산화될 때의 자유에너지변화량( $\Delta G_{CH_4} = -818$  kJ/mol)으로부터 구했다. 제거된 COD로부터 계산한 기질의 에너지 함량은  $W_S (= \Delta G_S \times n_S)$ 이다. 여기서,  $\Delta G_S$ 는 포도당이 물과 이산화탄소로 산화될 때의 자유에너지변화량( $\Delta G_S = -2870$  kJ/mol)이며,  $n_S$ 는 제거된 기질의 몰수이다.  $W_E (= E_{APP} \times C)$ 는 공급된 전기에너지량(kJ/day)이다. 여기서,  $E_{APP}$  (V)는 산화전극과 환원전극 사이에 인가한 전위차이며, C는 시간에 따른 전류를 적분하여 구한 총쿨롱이다. UASB의 에너지효율은 제거된 COD의 에너지 함량에 대한 메탄가스의 에너지함량의 백분율  $\eta_T(\%) = W_{CH_4} / W_S \times 100$ 로 계산하였다.

Table 2. Performance of UABE and UASB reactor at different organic loading rates.

OLR (g COD/L.d)		1.0	2.0	4.0	8.0	
pH	UABE	7.53 ± 0.01	7.59 ± 0.03	7.46 ± 0.04	7.07 ± 0.02	
	UASB	7.56 ± 0.04	7.52 ± 0.04	7.15 ± 0.04	6.95 ± 0.02	
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	UABE	5,514 ± 70	6,164 ± 249	5,892 ± 90	2,668 ± 70	
	UASB	5,281 ± 94	5,987 ± 202	5,137 ± 82	2,524 ± 53	
VFAs (mg/L as COD)	UABE	479 ± 47	865 ± 87	719 ± 96	2894 ± 249	
	UASB	438 ± 25	1226 ± 120	1591 ± 230	3654 ± 356	
VFA/Alkalinity ratio	UABE	0.09	0.14	0.12	1.28	
	UASB	0.08	0.21	0.31	1.45	
COD removal efficiency (%)	UABE	91.4 ± 0.8	93.7 ± 1.2	96.2 ± 0.8	82.3 ± 0.2	
	UASB	94.2 ± 0.5	92.1 ± 1.4	88.1 ± 0.4	77.5 ± 0.3	
Sulfate removal efficiency (%)	UABE	83.0 ± 0.6	87.5 ± 1.8	91.5 ± 0.8	42.1 ± 4.0	
	UASB	30.0 ± 3.2	59.1 ± 3.1	55.5 ± 5.1	39.0 ± 1.8	
Specific methane production rate (mL/L.d)	UABE	176 ± 8	550 ± 43	1705 ± 19	2076 ± 54	
	UASB	177 ± 6	492 ± 31	1097 ± 60	1213 ± 36	
Methane content (%)	UABE	87.3 ± 1.4	85 ± 2.2	77.8 ± 0.9	66.8 ± 1.1	
	UASB	81 ± 0.7	77 ± 0.7	56 ± 1.5	56 ± 1.23	
Methane yield (mL/g COD)	UABE	195 ± 14	273 ± 41	407 ± 3	311 ± 1	
	UASB	190 ± 10	257 ± 27	282 ± 10	189 ± 4	
Electrode potential	Anode (V)	UABE	-0.21 ± 0.01	-0.24 ± 0.01	-0.14 ± 0.03	0.01 ± 0.02
	Cathode (V)	UABE	-0.71 ± 0.01	-0.74 ± 0.01	-0.64 ± 0.03	-0.49 ± 0.02
Overall energy balance (kJ/d)	UABE	$W_S$ (kJ/d)	73.9 ± 1.3	148.2 ± 5.2	341.1 ± 10.4	631.7 ± 9.4
		$W_E$ (kJ/d)	1.13 ± 0.01	1.18 ± 0.02	1.33 ± 0.03	0.57 ± 0.01
		$W_{CH_4}$ (kJ/d)	37.0 ± 3.7	109.4 ± 4.2	340.6 ± 8.9	426.4 ± 11.9
		Efficiency (%)	49.3 ± 2.5	73.2 ± 3.4	99.5 ± 1.4	67.4 ± 2.4
	UASB	$W_S$ (kJ/d)	73.9 ± 2.5	148.2 ± 7.5	341.1 ± 6.7	361.7 ± 10.4
		$W_{CH_4}$ (kJ/d)	36.8 ± 1.4	98.2 ± 5.6	221.0 ± 8.4	237.9 ± 13.5
		Efficiency (%)	49.8 ± 1.9	66.2 ± 3.0	64.8 ± 1.5	37.6 ± 3.2

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상향류식 혐기성반응조의 상태변수(pH, Alkalinity 및 VFA)

유입 주정폐수는 pH 값이 3.6-4.0 정도 낮은 산성폐수이었으나 유기물부하율 0.5 g COD/L.d에서 UABE 반응조와 UASB 반응조를 초기운전하였을 때 유출수의 pH는 7.53-7.56 정도에서 안정한 값을 보였다(Table 2). 운전 22일 및 45일에 유기물부하율을 각각 1.0 g COD/L.d 및 2.0 g COD/L.d로 배가시켰을 때 UASB 반응조 유출수의 pH는 6.98 및 6.95 까지 일시적으로 감소하였으나, 2주 후에 7.5 이상의 안정한 값으로 회복되었다. 그러나, UABE 반응조의 경우 부하 증가 직후 pH는 7.25 및 7.32로 약간 감소하였으나 약 1주일 이후에 7.5 이상으로 회복되었다(Fig. 2(a)). 이것은 UASB 반응조에 비하여 UABE 반응조의 완충력이 좀 더 우수하다는 것을 보여주는 결과이다. UASB 반응조의 경우 유기물 부하율을 4.0 g COD/L.d로 증가시켰을 때 정상상태 pH는 약 7.15 유지하였으나, 유기물부하율 8.0 COD/L.d에서 pH 값은 6.95까지 감소하였다. 일반적으로 혐기성소화조에서 메탄생성반응의 적정 pH 범위는 6.8~7.8이며, 추천 pH는 7.0 이상이다.<sup>21)</sup> 위의 결과는 UASB 반응조의 경우 유기물 부하율 8.0 g COD/L.d에서 상태가 불안정해질 수 있다는

것을 의미한다. UABE 반응조의 경우는 유기물부하율 4.0 g COD/L.d까지는 약 7.46-7.59 정도로 큰 차이가 없었으나, 유기물 부하율 8.0 g COD/L.d에서 pH는 7.07까지 감소하였다. 이 결과는 산성인 주정폐수를 중화없이 처리하는 경우 pH 측면에서 UASB 반응조를 안정하게 운전하기 위한 한계 유기물 부하율은 4.0 g COD/L.d이며, UABE반응조의 경우는 8.0 g COD/L.d임을 의미한다.

초기운전 이후 유기물부하율을 1.0 g COD/L.d 및 2.0 g COD/L.d로 증가시켰을 때 UABE 반응조와 UASB 반응조의 알카리도는 pH의 경우와 같이 일시적으로 감소하였지만 운전시간이 경과함에 따라 점차 회복하였다. 그러나, UABE 반응조의 알카리도는 UASB 반응조에 비하여 약간 높게 유지되었다(Fig. 2(b)). 유기물 부하율 4.0 g COD/L.d에서 UABE 반응조의 알카리도는 5,890 mg/L as CaCO<sub>3</sub>로서 UASB 반응조의 5,140 mg/L as CaCO<sub>3</sub>보다 상당히 높았다. 유기물부하율을 8.0 g COD/L.d로 배가시킨 직후 UABE 반응조와 UASB 반응조의 알카리도는 급격하게 감소하였다가 점차 회복되는 추세를 보였으나, 운전 90일경부터 감소하기 시작하여 UABE 반응조와 UASB 반응조의 알카리도는 각각 2,520 mg/L as CaCO<sub>3</sub> 및 2,270 mg/L as CaCO<sub>3</sub>에서 안정하게 유지되었다(Table 2). 운전 90일 경부터 나타난 알카리도의 급격한 감소는 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 주정 폐수로부터 유입하는 산도를 중화시킬 정도의 충분한 알카리도가 UABE 반응조와 UASB 반응조에서 생성되지 않았기 때문으로 해석된다.

일반적으로 혐기성 소화조에서 알카리도는 완충력을 나타내는 지표로서 유기질소성분의 혐기성분해에 의해 생성된 암모니아, 그리고 황산염 및 이산화탄소의 환원반응, 그리고 초산분해에 의한 메탄생성반응 등에 의해서 생성되며, 유입 폐수에 포함된 산도, 산생성반응 및 메탄생성반응에 의해 발생하는 이산화탄소, VFA 등의 생성에 의해서 소모되는 것으로 알려지고 있다.<sup>22-24)</sup> 혐기성소화조의 알카리도가 감소하는 것은 유기물 부하율이 비정상적으로 높거나 황산염환원균, 메탄생성균의 활성이 저해를 받는 경우로서 알카리도의 생성반응 보다 이산화탄소의 생성 및 VFA의 축적 등으로 인한 소모반응이 크다는 것을 의미한다.<sup>4,25)</sup> 이 경우 알카리도가 감소하면 pH 값이 쉽게 변하기 때문에 메탄생성균의 활성을 더욱 감소시키고 VFA의 축적을 가속시켜 결국 혐기성소화조를 퇴행시킬 수 있다. 따라서, 혐기성소화조의 알카리도는 성능을 평가하는 간접적인 지표로도 활용할 수 있으며, 알카리도에 대한 VFA의 비는 혐기성소화조의 안정성을 판단하는 지표로 사용되고 있다.<sup>16,17)</sup> 정상인 혐기성소화조의 알카리도에 대한 VFA 범위는 0.1-0.3 정도이며, 알카리도에 대한 VFA의 비가 0.4 이상인 경우 혐기성소화조는 불안정한 상태라고 본다. UASB 반응조의 경우 알카리도에 대한 VFA 비는 유기물부하 4.0 g COD/L.d에서 0.31로서 상한계 값을 보였으며, 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서는 1.45로서 대단히 불안정한 상태이었다. UABE 반응조의 경우는 유기물부하 4.0 g COD/L.d에서 0.12로서 안정한 상태이었다.

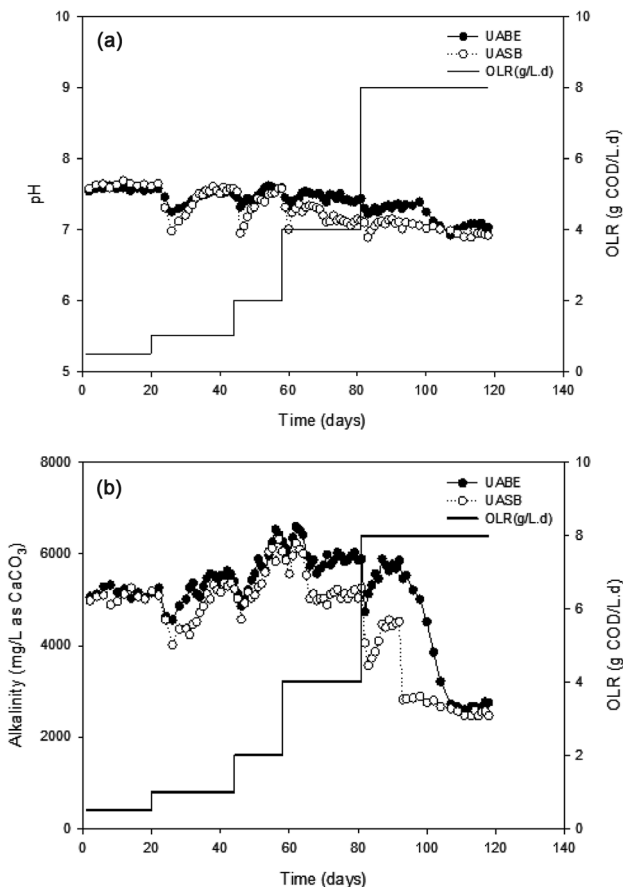


Fig. 2. Changes of (a) pH and (b) alkalinity for UABE and UASB reactor at different organic loading rate.

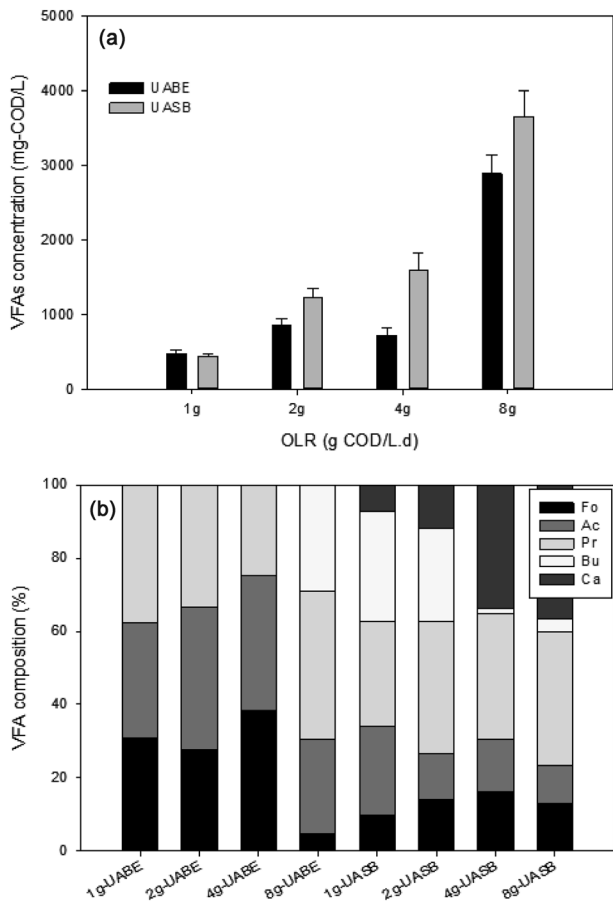


Fig. 3. (a) Concentration and (b) composition of VFAs in the UABE and UASB reactor at different organic loading rates.

UABE 반응조의 경우도 유기물부하율이 8.0 g COD/L.d에서는 알카리도에 대한 VFA의 비가 1.28로 높아져 공정의 안정성이 크게 감소하였다고 볼 수 있다. 그러나, 최근의 연구에 의하면 UABE 반응조의 경우 알카리도에 대한 VFA의 비가 0.4 이상인 경우에도 안정한 상태를 유지할 수 있는 것으로 보고하고 있다.<sup>16)</sup> 이것은 UABE 반응조의 환원전극에서 이루어지는 이산화탄소의 생물전기화학적 환원 반응이 상대적으로 pH 등의 영향을 적게 받기 때문이다.

VFA는 혐기성 분해반응의 중간 생성물로서 메탄 전구물질이기 때문에 VFA의 농도와 성상은 알카리도에 대한 VFA의 비와 같이 혐기성 소화조의 상태를 평가할 수 있는 중요한 지표 중의 하나이다. Fig. 3(a)에서 보면 유기물부하율 1.0 g COD/L.d이었을 때 UABE 반응조 및 UASB 반응조의 VFA 농도는 각각 약 480 mg/L as COD 및 440 mg/L as COD로서 낮은 값을 유지하였다. 그러나, 유기물부하율 2.0 g COD/L.d 및 4.0 g COD/L.d에서 UASB 반응조는 VFA의 값이 1,230 mg/L as COD 및 1,590 mg/L as COD으로 각각 증가하였으며, 이 값은 동일한 유기물 부하율에서 UABE 반응조의 720 mg/L as COD 및 870 mg/L as COD 보다 크게 높았다. 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 UABE 반응조 및 UASB 반응조 유출수의 VFA 농도는 각각 약 2,894 mg/L

as COD 및 3,650 mg/L as COD로 크게 높았다. 혐기성반응조에서 VFA는 메탄전구물질인 동시에 메탄균의 활성을 감소시키는 기질저해 물질로 알려져 있다. 그러나, UASB 반응조의 혐기성입상슬러지를 대상으로 한 활성도 실험의 보고에 따르면 메탄균의 활성을 50% 저해를 하는 초산, 프로피온산 및 부티르산의 농도는 각각 13,000 mg/L, 3,500 mg/L 및 15,000 mg/L 정도이다.<sup>26)</sup> 이것은 UABE 반응조와 UASB 반응조를 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 운전하는 동안 높은 VFA 농도로 인한 저해 현상은 없었을 것임을 의미한다. 그러나, UABE 반응조와 UASB 반응조에서 관측된 유기물 부하율에 따른 VFA 농도의 증가는 대체로 알카리도의 감소와 유사한 경향을 보였다.

유기물부하율 증가에 따른 UABE 반응조 및 UASB 공정의 VFA 성상은 Fig. 3(b)과 같다. UASB 반응조 유출수의 VFA의 주요 성분은 개미산, 초산, 프로피온산, 부티르산 및 카프로산이었다. 유기물부하율 2.0 g COD/L.d 이하에서 VFA 성상은 비슷하였다. 그러나, 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서 부티르산은 4% 이하 감소하고 카프로산은 약 35% 까지 증가하였다. 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서는 카프로산의 함량이 더욱 증가하였다. 통상 혐기성소화조에서 LCFAs (long chain fatty acids)의 함량은 수소분압이 높을 때 증가한다고 알려져 있다.<sup>17,24)</sup> UASB 반응조에서 카프로산의 함량이 크게 증가한 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 이상에서 주요 수소 소비자인 수소이용 메탄생성반응, 황산염 환원반응 등이 유입수의 낮은 pH로 인하여 저해를 받았기 때문에 여겨진다. UABE 반응조의 경우에도 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서는 개미산의 함량이 4.8%까지 감소하였으며, 카프로산의 비율이 29.2%로 증가하였다. 이 결과는 유기물부하율 8 g COD/L.d에서 UABE 반응조의 경우에도 유입 주정페수의 낮은 pH의 영향으로 수소 소비자인 수소 이용 메탄생성반응, 황산염환원반응과 더불어 이산화탄소를 환원시켜 메탄을 생성하는 생물전기화학적 반응의 활성이 감소하였기 때문임을 간접적으로 유추할 수 있다. 그러나, UABE 반응조는 UASB 공정과 달리 유기물 부하율 4.0 g COD/L.d까지는 개미산, 초산, 프로피온산이 VFA의 주요 구성성분이었으며, 이들의 비율에서 큰 차이가 없었다. 이것은 이산화탄소를 환원시켜 메탄을 생성하는 생물전기화학적 반응의 활성이 유기물 부하율 4.0 g COD/L.d까지는 유지되기 때문으로 여겨진다.

### 3.2. COD 및 황산염의 제거

UABE 반응조와 UASB 반응조의 유기물부하율에 따른 COD 제거율은 Fig. 4(a)와 같다. UASB 반응조의 경우 유기물부하율이 1.0 g COD/L.d에서 4.0 g COD/L.d까지 단계적으로 증가함에 따라 COD 제거율은 94.2%에서 88.1%로 점차 감소하였다. 이것은 UASB 반응조의 상태가 pH, 알카리도 및 VFA 농도변화 등에서 살펴본 바와 같이 산성 주정페수의 유입량 증가에 따라 점차 악화되고 있음을 보여주는 결과이다. 그러나, UABE 반응조의 COD 제거율은 유기물

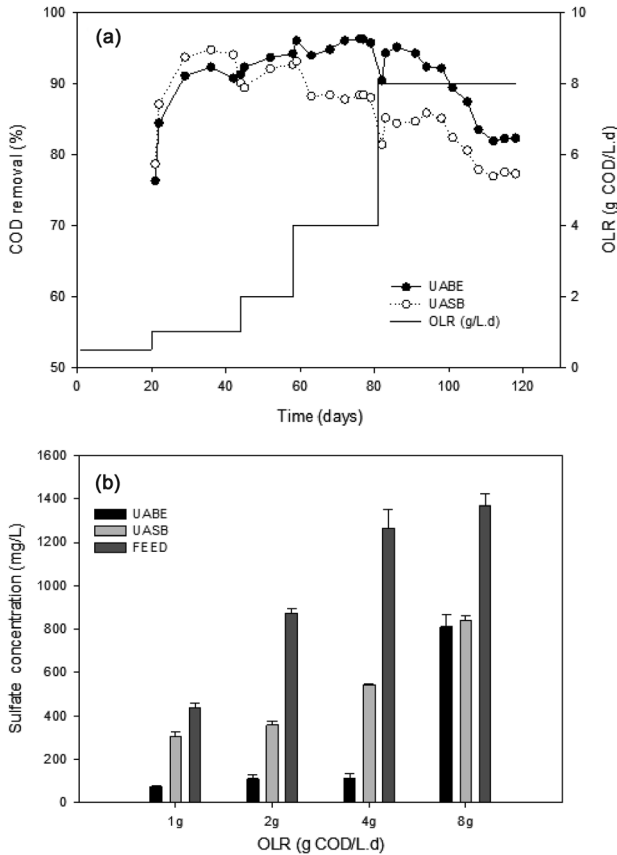


Fig. 4. (a) COD removal and (b) sulfate reduction in the UABE and UASB reactor at different organic loading rate.

부하율 4.0 g COD/L.d까지 산성 주정폐수의 유입량이 증가하였음에도 91.4%에서 96.2%로 점차 증가하였다. 이것은 UABE 반응조의 산화전극에서는 VFA가 분해되고 환원전극에서는 이산화탄소의 환원에 의한 메탄 생성되는 반응이 저해없이 진행되었기 때문으로 여겨진다. 유기물부하율 8 g COD/L.d로 증가시키에 따라 UABE 반응조와 UASB 반응조의 COD 제거율은 각각 82.3% 및 77.5%로 크게 감소하였다.

혐기성소화조에서 황산염은 아래 식 (5)과 같이 유기물을 전자공여체로 사용하는 황산염환원균에 의하여 황화물로 전환되는 환원반응이 진행된다.<sup>27,28)</sup>



여기서, 황산염환원균은 메탄생성균과 기질경쟁관계에 있으며, 황산염환원반응의 생성물인 황화물은 메탄생성균의 활성을 저해할 수 있는 물질이다. 주정폐수는 원료물질에 함유된 황성분이 알콜발효 과정에서 황산염으로 전환되기 때문에 황산염의 농도가 높은 것이 특징이다.<sup>1)</sup> 따라서, 주정폐수를 혐기성처리하는 경우 관찰되는 황산염의 환원반응은 혐기성분해반응에 직접영향을 미칠 수 있는 인자이다. 본 연구에서 유입 주정폐수의 황산염 농도는 1,250-1,550 mg/L이었으며, UABE 반응조와 UASB 반응조 유출수의 황산염 농도는 Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 약 100 mg/L 정

도로 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 이하에서 황산염환원 효율이 83-92%이었다. 그러나, UASB 반응조의 경우 황산염 환원율은 60% 미만으로서 UABE 반응조 보다 낮았다. 이것은 UASB 반응조에서 황산염환원균의 활성이 유입 주정폐수의 낮은 pH에 의해 저해를 받았기 때문으로 평가되었다. 황산염환원반응의 생성물인 황화물에 의해서 나타나는 메탄생성균의 활성 저해는 용존 황화물과 황화수소에 의해 나타나는데 pH 6.4-7.2의 범위에서 황화수소 250 mg/L에 의해 메탄균의 활성이 50% 저해를 받는다고 보고되었다.<sup>29)</sup> 그러나, UABE 반응조 및 UASB 반응조에서 황산염환원율과 관련된 저해효과는 뚜렷하지 않았다. UABE 반응조의 경우 황산염은 환원전극에서 직접 전자를 받아 메탄생성균에 무해한 황원소로 전환될 수도 있는 것으로 사료된다.<sup>30)</sup> 유기물 부하율이 8.0 g COD/L.d이었을 때 UABE 반응조 및 UASB 반응조의 황산염 제거율은 각각 39.0%, 42.1%까지 감소하였다. 유기물 부하율이 8.0 g COD/L.d에서 pH, 알칼리도가 감소하고 VFA가 축적되며 COD 제거율이 감소한 것과 연동하여 황산염환원율의 감소가 관측된 것은 대단히 흥미로운 결과이다. 이것은 산성의 주정 폐수 유입량이 증가하여 알칼리도가 소모량이 많아지면 pH가 감소하게 되고 낮은 pH에서 황화물은 대부분 독성이 큰 황화수소형태로 존재하기 때문에 생성물 저해작용에 의해 황산염환원균의 활성이 크게 영향을 받을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 식 (5)에서 보는 바와 같이 황산염환원반응은 알칼리도를 생성하는 반응이라는 점에 주목할 필요가 있다. 이것은 유기물 부하율이 8.0 g COD/L.d에서 황산염환원율의 감소는 알칼리도 감소의 원인 중의 한가지임을 나타낸다.

### 3.3. 메탄발생 비교

UABE 반응조 및 UASB 반응조에서 운전시간의 경과에 따른 반응조 단위부피당 하루 동안 발생한 비메탄발생율의 변화는 Fig. 5(a)와 같다. 유기물부하율 1.0 g COD/L.d 에서 UABE 반응조의 비메탄발생율은 176 mL CH<sub>4</sub>/L.d로서, UASB 반응조의 177 mL CH<sub>4</sub>/L.d와 큰 차이가 없었다(Table 2). 그러나, 유기물부하율이 4.0 g COD/L.d까지 단계적으로 증가하였을 때 UASB 반응조의 비메탄발생율은 유입부하율 증가에 비례하여 증가하였으나, UABE 반응조의 비메탄발생율은 더욱 크게 증가하였다. 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 UASB 반응조의 비메탄발생율은 1,213 mL CH<sub>4</sub>/L.d이었으나, UABE 반응조의 비메탄발생율은 2,076 mL CH<sub>4</sub>/L.d로서 UASB 반응조 보다 1.71배 가량 높았다. UASB 반응조에서는 혐기성입상슬러지에 의한 VFA의 분해반응이 메탄가스의 주요 발생원이다.<sup>3)</sup> 본 연구에서 시험한 혐기성 UABE 반응조의 경우 메탄은 혐기성입상슬러지에 의한 메탄생성 반응과 더불어 환원전극에서의 생물전기화학적 이산화탄소의 환원반응으로부터 생성된다.<sup>18)</sup> 운전기간 동안 유입 주정폐수의 유기물 농도의 변화가 크지 않았기 때문에 유기물부하율의 증가는 UABE 반응조와 UASB 반응조에 유입하는 주정폐수 유량의 증가를 의미한다. 또한, 주정폐수



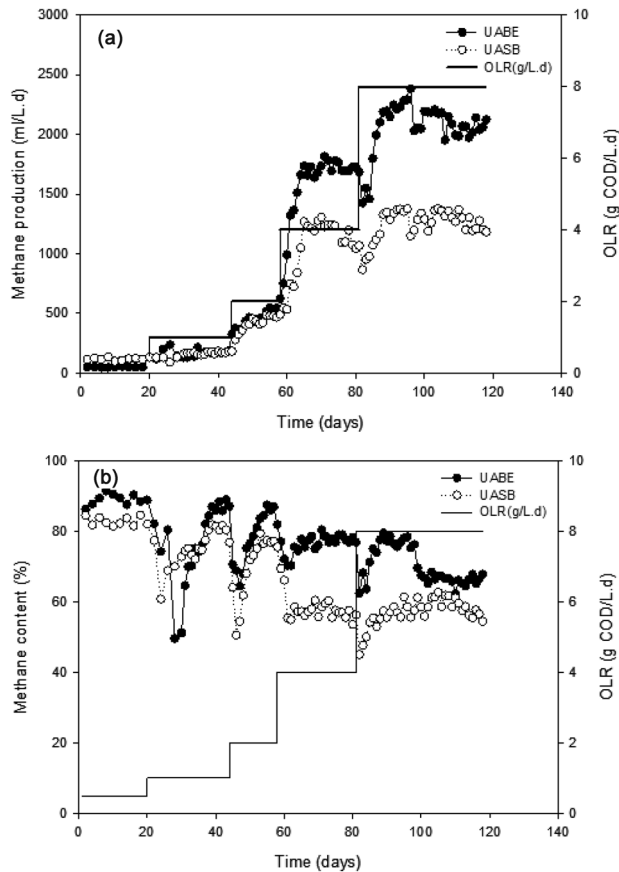


Fig. 5. (a) Specific methane production rate and (b) methane composition in the UABE and UASB reactor at different organic loading rate.

의 유입유량의 증가는 상향류식 UABE 반응조 및 UASB 반응조 하단의 혐기성미생물들이 낮은 pH에 직접 노출가능성이 높아지게 된다. UASB 반응조에서 유기물부하율이 증가함에 따라 유출수의 pH 값이 점차 감소하고 VFA 농도 및 VFA의 카프로산의 함량이 증가한 것은 반응조 하단으로 유입한 산성폐수의 유량증가에 의해 유입 폐수의 낮은 pH에 직접 노출된 혐기성 입상슬러지의 활성이 점차 감소하였다는 것을 의미한다. 그러나, UABE 반응조의 경우는 유기물부하율 4.0 g COD/L.d까지 비메탄발생율이 유지된 것은 생물전기화학적 이산화탄소의 환원반응에 의한 메탄 생성반응의 활성이 유입폐수의 낮은 pH에서도 비교적 일정하게 유지되었기 때문으로 평가된다. 일반 혐기성미생물에 비하여 생물전기화학 반응에 의한 메탄생성반응은 pH 등의 환경변화에 상대적으로 강한 것으로 알려져 있다.<sup>16,17)</sup>

UASB 반응조에서 제거된 COD g 당 메탄발생량을 의미하는 메탄 수율은 유기물 부하율 1.0 g COD/L.d에서 190 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub>이었다. UASB 반응조의 메탄 수율은 유기물부하율 증가에 따라 점차 증가하였으며, 유기물부하율 4 g COD/L.d에서는 282 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub>의 최대 값을 보였다. UABE 반응조에서 메탄 수율은 유기물부하율 1.0 g COD/L.d에서 195 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub>로서 UASB 반응조와 큰 차이가 없었다(Table 2). Buswell 계산식으로부터 이론적으로 계

산한 혐기성반응의 메탄수율은 포도당을 기준으로 하였을 때 350 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub>이다.<sup>16)</sup> 그러나, 유기물 부하율이 4 g COD/L.d로 증가하였을 때 UABE 반응조의 메탄수율은 약 407 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub>로 UASB 반응조의 메탄수율보다 크게 높았다. 이 결과는 복잡한 화학구조의 물질들로 구성된 주정폐수의 이론적 메탄수율이 포도당보다 크다는 것을 나타낸다. UABE 반응조에서 메탄발생원은 i) 혐기성미생물들에 의한 메탄생성반응, ii) 유기산 등의 유기물 산화와 관련된 이산화탄소의 환원반응, 그리고 iii) UABE 반응조에 존재하는 다양한 환원성물질들의 산화반응에 의하여 생성되는 전자에 의해 이루어지는 이산화탄소의 환원반응으로 생각할 수 있다. UASB 반응조에 비하여 높은 UABE 반응조의 메탄수율은 UABE 반응조의 환원전극에서 생성되는 메탄생성반응의 쿨롱효율이 높고 UABE 반응조에 존재하는 환원성물질들의 산화반응에 의하여 추가적으로 메탄이 생성되었기 때문으로 생각된다. 유기물 부하율이 8.0 g COD/L.d에서 UABE 반응조의 메탄수율은 311 mL CH<sub>4</sub>/g COD<sub>r</sub> 감소하였으나 UASB 반응조의 메탄수율보다는 높았다.

혐기성소화조에서 발생하는 바이오가스의 이론적인 메탄 함량은 기질의 종류에 의해서 결정되는 값이다.<sup>16)</sup> 그러나, 혐기성소화조의 pH가 높은 경우 이산화탄소의 용해도가 높아지기 때문에 바이오가스의 메탄함량은 증가하는 것이 일반적이다. Fig. 5(b)는 유기물부하율에 따른 바이오가스의 메탄 함량을 보여주고 있다. UASB 공정은 유기물부하율 2.0 g COD/L.d 이하에서는 메탄함량은 약 80% 이상을 유지하였으나, 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 이상에서는 56%까지 감소하였다. 이러한 유기물부하율의 증가에 따른 바이오가스의 메탄함량 감소는 i) 낮은 pH에 직접 노출된 혐기성입상슬러지의 활성감소, ii) 낮은 pH로 인한 이산화탄소 용해도의 감소 등에 기인한 것으로 평가된다.<sup>16)</sup> UABE 반응조의 경우는 유기물부하율 2.0 g COD/L.d까지는 약 90% 이상을 유지하였으나, 유기물 부하율이 4.0 g COD/L.d 및 8.0 g COD/L.d로 증가하였을 때 각각 78% 및 67%로 감소하였다. UABE 반응조에서 생성된 바이오가스의 높은 메탄함량은 이산화탄소의 생물전기화학적 환원에 의한 메탄생성과 UASB 반응조에 비하여 상대적으로 높게 유지된 pH의 영향이 복합적으로 작용한 것으로 평가된다.

### 3.4. 생물전기화학 반응조의 전기화학적 특성

Fig. 6(a)에서는 UABE 반응조의 운전시간에 따른 산화전극과 환원전극의 전위 변화를 보여주고 있다. 유기물부하율이 2.0 g COD/L.d 이하에서 산화전극 전위는 -0.21 V (vs. Ag/AgCl)에서 -0.24 V (vs. Ag/AgCl)로서 차이가 크지 않았다. 그러나, 4.0 g COD/L.d에서 산화전극의 전위는 -0.14 V (vs. Ag/AgCl)로 증가하였다. 환원전극 전위는 외부직류전원 공급장치를 이용하여 인가한 전극간 전위차 0.5 V로 인하여 산화전극의 전위와 연동하여 변화하였다. 이 값들은 식 (2)에서 보여주는 환원반응의 형식전위 -0.445 V (vs. Ag/AgCl) 보다는 크게 낮았다. 이것은 환원전극에서 메탄을 생성하기

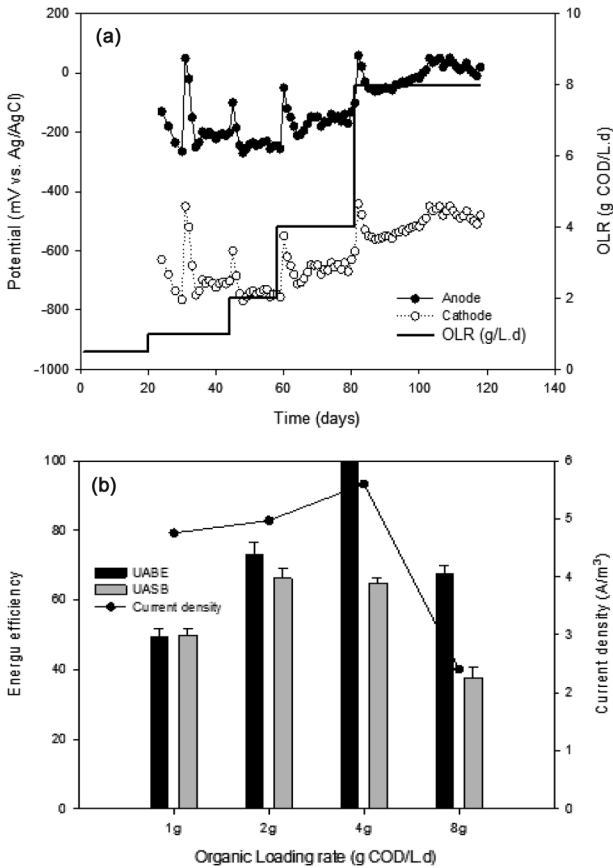


Fig. 6. (a) Potentials of anode and cathode, and (b) current density and energy efficiency at different organic loading rate.

위한 이산화탄소의 환원 반응이 열역학적으로 문제가 없었음을 나타낸다. 그러나, 유기물부하율이 8.0 g COD/L.d에서는 산화전극과 환원전극의 전위는 각각 0.011 V (vs. Ag/AgCl) 및 -0.489 V (vs. Ag/AgCl)로서 환원전극의 전위가 메탄생성반응의 형식전위인 -0.445 V (vs. Ag/AgCl) 보다 약간 낮았다. 이 결과는 환원전극의 과전위에 따라 메탄을 생성하기 위한 이산화탄소의 환원반응이 열역학적으로 불가능해질 수도 있다는 것을 나타낸다. UABE 반응조에서 전극의 전위는 산화전극에서 유기물분해에 의해서 생성되는 전자의 전달반응과 환원전극에서 이산화탄소의 환원에 의한 전자의 소모반응에 의해서 결정된다.<sup>16)</sup> 따라서, 전극의 전위가 양의 방향으로 이동하는 것은 산화전극의 반응이 가속됨을 의미하며, 전극의 전위가 음의 방향으로 변하는 것은 환원전극의 반응이 전체 전극반응의 속도단계를 나타낸다. UABE 혐기성반응조에서는 메탄을 생성하는 환원전극의 이산화탄소 환원반응이 속도단계인 경우가 많아 유기물부하율이 증가하면 전위가 음의 방향으로 이동하는 것이 일반적이다.<sup>16)</sup> 본 연구에서 유기물부하율이 4.0 g COD/L.d 이상으로 크게 증가하였을 때 전극의 전위가 양의 방향으로 이동하였다. 이것은 유기물부하율이 증가하여 산성의 유입 주정폐수 유량이 증가하였을 때 산화전극에 접촉한 낮은 pH의 직접 또는 간접적인 영향으로 VFA를 분해하여 이산화탄소와 양성자를 생

산하는 산화전극반응이 저해를 받았다는 것을 의미한다.

Fig. 6(b)은 UABE 반응조의 유기물부하율에 따른 전류밀도 및 에너지효율을 보여주고 있다. 전류밀도는 Table 2에서 보는 바와 같이 유기물부하율 4.0 g COD/L.d까지는 유기물부하율이 증가함에 따라 4.76 A/m<sup>3</sup>에서 5.6 A/m<sup>3</sup>까지 증가하였으나, 8 g COD/L.d에서 2.4 A/m<sup>3</sup>로 감소하였다. 이러한 전류밀도의 변화는 유기물부하율 증가에 따른 메탄가스발생량 및 바이오가스의 메탄함량의 변화와 경향이 일치하였다. 유기물부하율 증가에 따른 UABE 반응조의 에너지효율의 경우도 전류밀도와 유사한 경향을 보였는데 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서 99.5%로서 최대 값을 보였다 (Fig. 6(b)). 유기물부하율 8 g COD/L.d에서는 전류밀도가 감소하였지만 메탄발생량의 증가가 작아 에너지효율은 4.0 g COD/L.d 비하여 낮았다. 그러나, UASB의 에너지효율은 유기물부하율 1.0 g COD/L.d에서 UABE 반응조와 비슷하였지만, 유기물부하율 2.0 g COD/L.d에서 약 66.2%로서 UABE 반응조 보다 낮았다. 특히, 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 및 8.0 g COD/L.d에서 UASB 반응조의 에너지효율은 각각 64.8% 및 37.6%로서 UABE 반응조보다 각각 34.7%, 29.8%로 낮았다. 이것은 UABE 반응조가 UASB 반응조에 비하여 최대 34.7% 경제성이 높다는 것을 의미한다.

Fig. 7에서는 UABE 반응조의 산화전극과 환원전극에 대

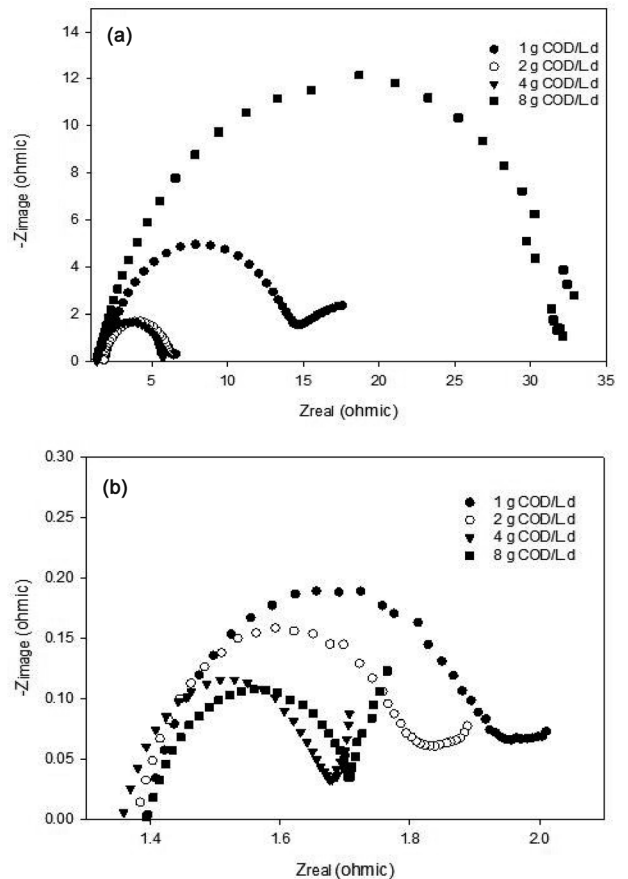


Fig. 7. Nyquist plot of EIS data for (a) anode, and (b) cathode for UABE reactor at different organic loading rate.

하여 유기물 부하율에 따라 수행한 전기화학 임피던스 분광실험 결과를 보여주고 있다. 8.0 g COD/L.d 이하의 유기물부하율에서 산화전극의 오염저항은 1.87 Ω 이하로서 차이가 크지 않았다. 산화전극의 전자전달저항( $R_{ct}$ , Ω)은 유기물부하율이 1.0 g COD/L.d일 때 12.4 Ω이었으나 유기물부하율이 4.0 g COD/L.d로 증가하였을 때 4.31 Ω까지 감소하였다(Fig. 7(a)). 그러나, 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서는 전자전달저항이 31.42 Ω으로 크게 증가하였다. 전극 표면의 전기화학반응에서 전자전달저항은 전극반응의 활성화에너지와 관련된 값이다.<sup>16)</sup> 이 결과는 유입 폐수의 낮은 pH에 의해 산화전극 표면에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물들의 촉매활성이 크게 감소하였음을 보여주는 것이다. 또한, 산화전극에서는 VFA의 분해로부터 생성된 이산화탄소와 수소이온이 액상으로 확산하는 반응이 일어난다. 이것은 식 (1)에서 보는 바와 같이 액상의 낮은 pH 값이 산화전극의 분극저항을 크게 만들어 산화전극 반응을 더욱 방해할 수 있음을 나타낸다. 한편, 환원전극에서 메탄을 생성하는 이산화탄소의 환원반응의 전자전달저항은 1.36-1.41 Ω로서 산화전극의 전자전달저항보다 크게 낮았으며, 유기물부하율의 증가에 큰 영향을 받지 않았다(Fig. 7(b)). 이 결과는 Fig. 6(a)의 유기물부하율에 따른 전극 전위에서 보여준 것과 같이 UABE 반응조에서 전극반응의 율속단계가 산화전극이었음을 의미한다. 용량임피던스와 Warburg 저항은 환원전극이 산화전극보다 큰 값을 보였으나 유기물부하율에 따른 뚜렷한 경향은 보이지 않았다.

UABE 반응조에서 유기물부하율에 따른 산화전극 및 환원전극의 타펠그래프는 Fig. 8(a)와 같다. 산화전극 경우 타펠기울기는 유기물부하율 2.0 g COD/L.d 이하에서 약 1.3 V/dec으로서 큰 차이가 없었으며, 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서는 1.81 V/dec로 증가하였다(Table 2). 그러나, 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 산화전극의 타펠기울기는 0.987 V/dec로 감소하였다. 타펠기울기는 전극의 전기화학반응을 해석하는 가장 좋은 도구로서 전극의 타펠기울기가 작을수록 전극반응에 대한 촉매효과가 우수한 것으로 해석할 수 있다.<sup>31)</sup> 생물전기화학반응의 효율이 낮았던 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 작은 타펠기울기를 보인 것은 흥미로운 결과이다. 이것은 유기물부하율 8.0 g COD/L.d에서 산화전극의 전위가 0.01 V로서 높게 유지되었기 때문으로 여겨진다. 산화전극의 전위를 높게 유지시키면 산화전극의 전기화학반응 구동력이 증가하기 때문에 촉매효과가 우수한 미생물들이 우점하는 것 같다.<sup>18,32)</sup> 환원전극의 타펠기울기는 Fig. 8(b)에서 보는 것과 같이 유기물부하율 4.0 g COD/L.d 이하에서 -0.46 V/dec 이하였으나, 이 값들은 산화전극의 타펠기울기보다는 매우 작았다(Table 3). 유기물 부하율 8.0 g COD/L.d에서는 -0.702 V/dec로 증가하였다. 이 결과는 메탄을 생성하는 이산화탄소 환원반응에 대한 환원전극의 촉매효과가 유기물 부하율 8 g COD/L.d에서 약간 감소하였음을 의미한다.

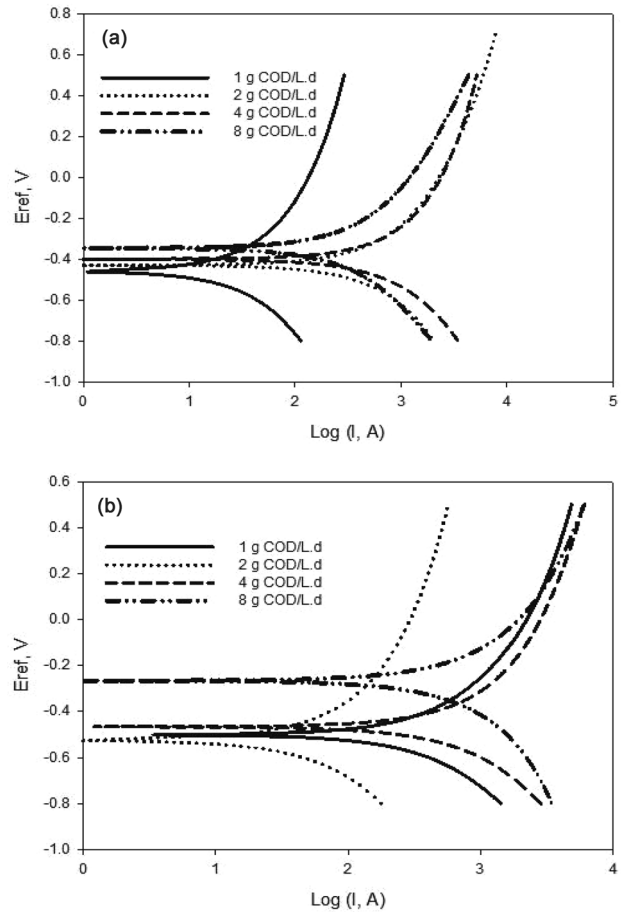


Fig. 8. Tafel plot for (a) anode and (b) cathode for UABE reactor at different organic loading rate.

Table 3. Charge transfer resistance and Tafel slope for anode and cathode at different organic loading rates

Contents	Anode				Cathode			
	1.0	2.0	4.0	8.0	1.0	2.0	3.0	8.0
OLR (g COD/L.d)	1.0	2.0	4.0	8.0	1.0	2.0	3.0	8.0
R <sub>s</sub> (Ohm)	1.84	1.81	1.37	1.48	1.40	1.38	1.36	1.41
R <sub>ct</sub> (Ohm)	12.40	5.01	4.31	31.42	1.92	1.73	1.62	1.63
C (uF)	190	170	160	328	1,200	6,600	3,500	3920
W (1/ohm sqrt (Hz))	0.29	0.78	2.94	1.57	4.12	4.30	5.01	3.88
Tafel slope (V/dec)	1,317	1,348	1,810	0,987	-0,434	-0,399	-0,464	-0,702

#### 4. 결론

중화하지 않은 산성 주정폐수처리에 대한 상향류식 UABE 반응조의 성능을 UASB 반응조와 비교하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다. UASB 반응조는 4.0 g COD/L.d 이하의 낮은 유기물부하율에서 pH, VFA 및 알카리도 등의 상태변수들이 안정한 상태를 유지하며, 메탄발생량, 바이오가스의 메탄함량, COD 제거율 등의 측면에서 성능이 우수하다. 그러나, UABE 반응조는 4.0-8.0 g COD/L.d의 높

은 유기물부하율에서 상태변수들이 UASB 반응조에 비하여 안정하며, UASB 반응조에 비하여 처리 성능이 우수하다. UABE 반응조의 우수한 성능은 산화전극에서 유기산이 분해되고, 환원전극에서 이산화탄소의 환원반응으로 메탄이 생성되기 때문이다. 산성 주정폐수를 처리하는 혐기성 UABE 반응조에서 전체 생물전기화학반응의 속도를 결정하는 율속단계는 산화전극반응이다. UABE반응조의 에너지효율은 유기물부하율에 의해서 영향을 받는다. 산성 주정폐수처리를 위한 UABE 반응조의 최대에너지효율은 유기물부하율 4.0 g COD/L.d에서 99.5%이다. UABE 반응조는 UASB 공정보다 진보된 고율 혐기성 주정폐수처리기술이라고 할 수 있다.

## Acknowledgement

본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2014K1A3A1A19067449).

KSEE

## References

- Pant, D. and Adholeya A., "Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review," *Bioresour. Technol.*, **98**, 2321~2334(2007).
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F. C., Pérez-Espinosa, A., Bernal, M. P. and Moral, R., "Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability," *Chemosphere*, **72**(4), 551~557(2008).
- Shivayogimath, C. B. and Ramanujam, T. K., "Treatment of distillery spentwash by hybrid UASB reactor," *Bioproc. Eng.*, **21**, 255~259(1999).
- Akarsubasi, A. T., Ince, O., Oz, N. A., Kirdar, B. and Ince, B. K., "Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters," *Proc. Biochem.*, **41**(1), 28~35(2006).
- Tang, Y., Fujimura, Y., Shigematsu, T., Morimura, S. and Kida, K., "Anaerobic treatment performance and microbial population of thermophilic upflow anaerobic filter reactor treating awamori distillery wastewater," *J. Biosci. Bioeng.*, **104**(4), 281~287(2007).
- Mohana, S., Acharya, B. K. and Madamwa, D., "Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications," *J. Hazard. Mater.*, **163**, 12~25(2009).
- Goto, M., Nada, T., Ogata, A., Kodama, A. and Hirose, T., "Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses," *J. Supercrit. Fluid.*, **13**(1-3), 277~282(1988).
- Garcia-Calderon, D., Buffiere, P., Moletta, R. and Elmaleh, S., "Anaerobic digestion of wine distillery wastewater in down-flow fluidized bed," *Water Res.*, **32**(12), 3593~3600(1988).
- Harada, H., Uemura, S., Chen, A.-C. and Jayadevan, J., "Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor," *Bioresour. Technol.*, **55**(3), 215~221(1996).
- Karhadkar, P. P., Audic, J.-M., Faup, G. M. and Khanna, P., "Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis," *Water Res.*, **21**(9), 1061~1066(1987).
- Rasool, K. and Lee, D. S., "Effect of ZnO nanoparticles on biodegradation and biotransformation of co-substrate and sulfonated azo dye in anaerobic biological sulfate reduction processes," *Int. Biodeter. Biodegr.*, **109**(1), 150~156(2016).
- Kumar, G. S., Gupta, S. K. and Singh, G., "Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor," *Water Res.*, **41**(4), 721~730(2007).
- Ray, S. G. and Ghangrekar, M. M., "Enhancing organic matter removal, biopolymer recovery and electricity generation from distillery wastewater by combining fungal fermentation and microbial fuel cell," *Bioresour. Technol.*, **176**(1), 8~14(2015).
- Clauwaert, P. and Verstraete, W., "Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells," *Appl. Microbiol. Biot.*, **82**(5), 829~836(2008).
- Villano, M., Aulenta, F., Ciucci, C., Ferri, T., Giuliano, A. and Majone, M., "Bioelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture," *Bioresour. Technol.*, **101**(9), 3085~3090(2010).
- Song, Y. C., Feng, Q. and Ahn, Y. T., "Performance of the bio-electrochemical anaerobic digestion of sewage sludge at different hydraulic retention times," *Energy Fuel.*, **30**(1), 352~359(2016).
- Kim, D. H., Song, Y. C. and Qing, F., "Influence of Applied Voltage for Bioelectrochemical Anaerobic Digestion of Sewage Sludge," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(9), 542~549(2015).
- Zhao, Z., Zhang, Y., Chen, S., Quan X. and Yu, Q., "Bioelectrochemical enhancement of anaerobic methanogenesis for high organic load rate wastewater treatment in a up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor," *Sci. Rep.*, **4**, 1~8(2014).
- Song, Y. C., Choi, T. S., Woo, J. H., Yoo, K., Chung, J. W., Lee, C. Y. and Kim, B., "Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells," *J. Appl. Electrochem.*, **42**, 391~398(2012).
- Song, Y. C., Kim, D. S., Woo, J. H., Subha, B., Jang, S. H. and Sivakumar, S., "Effect of surface modification of anode with surfactant on the performance of microbial fuel cell," *Int. J. Energy Res.*, **39**, 860~868(2015).
- Yang, L., Huang, Y., Zhao, M., Huang, Z., Miao, H., Xu, Z. and Ruan, W., "Enhancing biogas generation performance from food wastes by high-solids thermophilic anaerobic digestion: Effect of pH adjustment," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*

- 105(11), 153~159(2015)
22. Capri, M. G. and Marais, G. v. R., "pH adjustment in anaerobic digestion," *Water Res.*, **9**(3), 307~313(1975).
  23. Munch, v. E. and Greenfield, P. F., "Estimating VFA concentration in prefermenters by measuring pH," *Water Res.*, **32**(8), 2431~2441(1998).
  24. Song, Y. C., Kwon, S. J. and Woo, J. H., "Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge," *Water Res.*, **38**, 1653~1662(2004).
  25. Sridevi, K., Sivaraman, E. and Mullai, P., "Back propagation neural network modelling of biodegradation and fermentative biohydrogen production using distillery wastewater in a hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor," *Bioresour. Technol.*, **165**, 233~240(2014).
  26. Dogan, T., Ince, O., Oz, N. A. and Ince, B. K., "Inhibition of Volatile Fatty Acid Production in Granular Sludge from a UASB Reactor," *J. Environ. Sci. Heal. A*, **40**, 633~644(2005).
  27. Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W., "Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Microbiological Aspects," *Appl. Environ. Microb.*, **51**(3), 580~587(1986).
  28. Liamleam, W. A. P., "Annachhatrec Electron donors for biological sulfate reduction," *Biotechnol. Adv.*, **25**, 452~463(2007).
  29. Paula, Jr D. R. and Foresti, E., "Sulfide Toxicity Kinetics of a UASB reactor," *Braz. J. Chem. Eng.*, **26**(4), 669~675(2009).
  30. Jain, P., Sharma, M., Kumar, M., Dureja, P., Singh, M. P., Lal, B. and Sarma, P. M., "Electrochemical removal of sulfate from petroleum produced water," *Water Sci. Technol.*, **72**(2), 284~292(2015).
  31. Kulikovskiy, A., "Polarization Curve of a Non-Uniformly Aged PEM Fuel Cell," *Energies*, **7**, 351~364(2014).
  32. Villano, M., Ralo, C., Zeppilli, M., Aulenta, F. and Majone, M., "Influence of the set anode potential on the performance and internal energy losses of a methane-producing microbial electrolysis cell," *Bioelectrochem.*, **107**, 1~6(2016).