

폐수처리를 위한 미생물연료전지의 전기생산 특성

김선일 · 이성욱 · 김경량 · 이재욱 · 노성희* · †

조선대학교 화학공학과, *조선대학교 공학기술연구원
(2009년 2월 10일 접수, 2009년 2월 24일 채택)

Characteristics of Electricity Generation by Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment

Sun-Il Kim, Sung-Wook Lee, Kyung-Ryang Kim, Jae-Wook Lee, and Sung-Hee Roh* · †

Department of Chemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Research Institute of Advanced Engineering Technology, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received February 10, 2009; accepted February 24, 2009)

폐수처리와 동시에 전기를 생산할 수 있는 새로운 대체 에너지 기술로 주목받고 있는 미생물 연료전지(microbial fuel cell, MFC)는 혐기성 조건의 산화전극(anode)에서 미생물에 의한 촉매작용을 통해 유기물질을 분해하면서 화학에너지를 전기 에너지로 전환시키는 장치이다. 본 연구에서는 MFC의 성능을 파악하기 위하여 도시하수를 사용하여 폐수처리 효율과 전기 생산 특성을 평가하였다. 도시하수에 탄소원으로 acetate를 주입하였을 때 COD 제거율은 75.7%에서 88.2%로 증가하였으며 전압은 0.22 V에서 0.4 V까지 급격하게 상승하였다. 다양한 외부저항 하에서 전기생산에 미치는 산화전극과 환원전극(cathode) 사이의 전극 거리에 대한 영향 및 산화전극의 표면적에 대한 영향을 조사하였다. 최고 전력밀도는 610 mW/m²이었으며, 전극간 거리가 가깝고 산화전극의 표면적이 작을수록 전기발생에 효과적임을 알 수 있었다.

Microbial fuel cells (MFCs) have been known as a new alternative energy conversion technology for treating wastewater and producing electricity simultaneously. A MFC converts the chemical energy of the organic compounds to electrical energy through microbial catalysis at the anode under anaerobic conditions. To examine the performance of MFC, in this work, the characteristics of the efficiency of wastewater treatment and generation of electricity was evaluated for sewage. When acetate as a carbon source was added into the sewage, the removal efficiency of COD was increased from 75.7% to 88.2% and the voltage was increased significantly from 0.22 V to 0.4 V. The influence of distance between anode and cathode was examined and the effect of the surface area of anode was investigated under the various external resistances. It was found that the maximum power density was 610 mW/m² and power generation was effective when the distance between the electrodes was shorter and the surface area of the anode was smaller.

Keywords: electricity, microbial fuel cell, resistance, energy

1. 서 론

기존의 하수처리 시스템은 높은 에너지가 요구되므로 낮은 에너지와 적은 비용으로 효율적인 운전을 할 수 있는 대체 처리기술이 필요하다. 미생물 연료전지(microbial fuel cell, MFC)는 박테리아의 대사에너지를 이용하여 전기를 생성하는데, 폐기물을 포함한 모든 유기물질은 박테리아의 먹이가 될 수 있기 때문에 연료전지의 동력에 이용될 수 있다[1]. 대체에너지 기술의 하나로 주목받고 있는 MFC는 폐수 중의 오염물질을 미생물의 먹이로써 제거하면서 연료로써 에너지 이용을 동시에 할 수 있을 뿐만 아니라 오염물질에서 직접 전기를 회수할 수 있는 고효율의 에너지 변환장치이다[2]. 따라서 MFC를 폐수처리에 적용한다면 청정에너지를 제공할 수 있고, 더불어 폐수의 효과적인 처리도 가능하다.

MFC는 미생물을 이용하여 유기물로부터 직접 전기를 생산해 낼 수 있는 방안으로써 보통 양성자 교환막(proton exchange membrane, PEM)에 의해 나누어진 혐기성 조건의 산화전극 반응조(anode chamber)와 호기성 조건의 환원전극 반응조(cathode chamber)로 구성된다. 산화전극 반응조의 미생물은 공급되는 유기물을 분해하여 전자와 수소이온으로 변환시키며, 생성된 수소이온은 PEM을 통해 환원전극(cathode)으로 이동하고 생성된 전자는 외부저항을 통해 환원전극으로 이동한다. 환원전극에서는 PEM을 통해 이동된 수소이온 및 회로를 통해 이동된 전자와 환원전극 반응조에서 공급되는 산소분자가 결합하여 물을 생성한다. 이때 전자의 흐름이 전류로서 전기에너지를 생성한다[3,4].

본 연구에서는 폐수처리와 동시에 전기를 생산시키기 위한 MFC를 이용하여 기질농도에 따른 전기생산 특성 및 도시하수의 폐수처리 효율을 조사하였다. 또한 전기생산에 미치는 산화전극과 환원전극 사이의 전극 거리에 대한 영향 및 산화전극의 표면적에 대한 영향을 조사

† 교신저자 (e-mail: rohsh@chosun.ac.kr)

하여 MFC의 효율을 증진시킬 수 있는 방안을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

MFC 시스템은 300 mL 부피의 미디어병(Corning Inc. NY) 2개를 유리튜브로 연결하여 제작하였으며, 유리 튜브 끝에 고무 개스킷을 각각 넣고 그 중간에 PEM (Nafion™ 117, Dupont Co. Delaware)을 삽입하고 클램프하여 산화전극 반응조와 환원전극 반응조로 분리하였다. PEM은 H₂O₂ (30%), 증류수, 0.5 M H₂SO₄, 증류수 순서로 각각 1 h 동안 중탕하여 전처리한 후 사용하였다[5]. 산화전극(anode)으로는 graphite plate를 사용하였으며 환원전극으로는 graphite plate의 한 면이 Pt로 코팅된 것을 사용하였다. 두 전극에 백금선을 연결하고 외부저항을 걸어 회로를 구성하였다. 각 전극은 실험 전 증류수에 하루 동안 담가두었다가 사용하였으며, 산화전극 반응조는 공기를 차단하여 혐기성조건을 유지할 수 있도록 제작하였다.

MFC에 의해 전기를 발생시키기 위해 사용된 유기물질은 acetate (sodium acetate)와 도시하수를 사용하였으며, 산화전극 반응조의 초기 미생물 식종은 하수종말처리장의 소화슬러지를 이용하였다. 미생물 성장을 위한 배지는 0.20 g/L NH₄Cl, 0.15 g/L CaCl₂ · 2H₂O, 0.33 g/L KCl, 0.30 g/L NaCl, 3.15 g/L MgCl₂ · 6H₂O, 1.26 g/L K₂HPO₄, 0.42 g/L KH₂PO₄, 0.5 g/L yeast extract이 함유되도록 조제하였으며, NaHCO₃, K₂HPO₄, KH₂PO₄로 알칼리도 및 pH를 조절하였다[6].

2.2. 실험방법

MFC의 산화전극 반응조는 미생물배지를 넣고 질소가스로 탈기시키면서 하수종말처리장의 소화조로부터 채취한 미생물을 2500 mg VSS/L이 되도록 주입하여 혐기성 상태를 유지하였으며, 환원전극 반응조는 미생물 배지를 주입하고 air blower를 이용하여 호기성 상태를 유지하였으며, 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

MFC의 기질 농도에 따른 전기생산 특성을 조사하기 위해 0.5 M의 acetate stock solution을 제조하여 산화전극 반응조에 acetate 주입량을 0.6 mL (1 mM), 1.2 mL (2 mM), 1.8 mL (3 mM)로 변화시키면서 주입하고 산화전극과 환원전극을 100 Ω 저항에 연결하여 발생하는 전압(voltage)을 측정하였다. 또한 MFC의 성능을 파악하기 위하여 도시하수를 사용하여 폐수처리 효율과 전기생산 특성을 평가하였으며, MFC의 효율을 증진시키고자 외부탄소원으로서 acetate를 주입하여 전기발생량을 측정하였다.

전기생산에 미치는 산화전극과 환원전극 사이의 전극 거리에 대한 영향 및 산화전극의 표면적에 대한 영향을 알아보기 위하여 전극 사이의 거리를 각각 10, 15, 20 cm로 변화시키고 산화전극의 표면적을 5.0, 10.0, 12.5 cm²로 변화시켜 전력밀도를 조사하였으며, 다양한 외부저항 조건에서 전극간 거리 및 산화전극 표면적에 따른 전압과 전류(current)를 관찰하였다.

2.3. 분석방법

MFC에서 생산된 전류를 측정하기 위하여 외부서킷으로 산화전극과 환원전극 사이에 저항을 연결하였으며, 그 저항 사이의 생성 전압을 multimeter (Model 2700, Keithley)를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 전력(power)은 $P = VI$ 로 계산하였으며, 여기에서 P (mW)는 전력이며 V (V)는 전압, I (A)는 전류이다. 전력밀도(power density)는 MFC의 산화전극 표면적에 대한 값으로 환산하였다. 유입수와 유출수의 수

Table 1. Operation Condition of MFC

Item	Condition
Temperature (°C)	25 (± 2)
pH	7.0 (± 1)
Substrate	acetate
COD (mg/L)	50~300
Working volume (mL)	300
Working volume / electrode (m ³ /m ³)	66.7

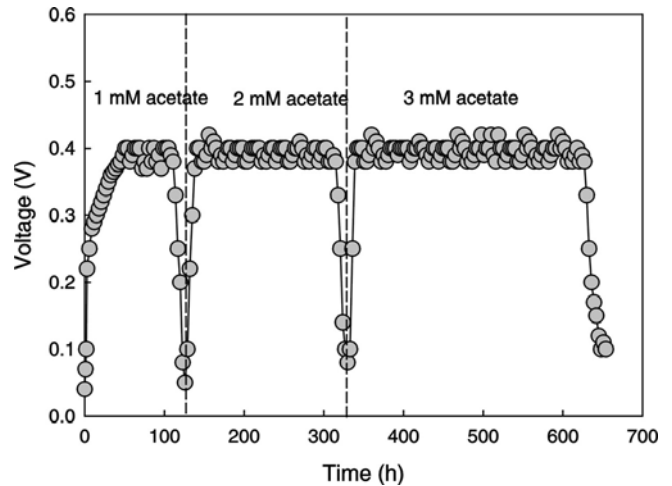


Figure 1. Voltage generation with various acetate concentration as an energy source (external resistance = 100 Ω, working volume = 300 mL, $A_{PEM} = 3.5 \text{ cm}^2$, $A_{anode} = A_{cathode} = 10 \text{ cm}^2$).

질분석은 채취 즉시 GF/C filter로 여과하여 standard method에 의해 분석하였다[7].

3. 결과 및 고찰

3.1. 기질 농도에 따른 전기생산 특성

MFC의 기질 농도에 따른 전기생산 특성을 조사하기 위해 0.5 M의 acetate stock solution을 제조하여 산화전극 반응조에 acetate의 농도를 변화시키면서 주입하고 산화전극과 환원전극을 100 Ω 저항에 연결하여 발생하는 전압을 측정하였다. Liu 등과 Min 등에 의하면 MFC의 전기생산 특성은 기질 농도에 영향을 받으며, 기질농도가 증가할수록 전기발생량이 증가한다고 알려져 있다[8]. 그러나 본 실험결과 Figure 1에 나타낸바와 같이 acetate를 에너지원으로 이용하였을 경우 발생하는 최고 전압은 농도의 증가에 관계없이 일정하였으며 전기발생 시간만 농도가 증가함에 따라 연장되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 산화전극 반응조에 매개체를 사용하지 않은 Gil 등의 실험에서도 50 mg COD/L의 폐수를 회분식으로 주입했을 때 최대 전류가 발생되었고, 농도를 증가시켜도 전류가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다[9]. MFC 내 활성화미생물의 순화시간은 초기 미생물 접종시 배지에 녹아 있는 산소와 접종액 속의 미생물 종류 등에 따라 순화시간이 다르게 나타날 수 있다[10,11]. 실험 초기 산화전극 반응조에 혐기성 미생물로 접종하고 acetate stock solution을 0.6 mL (1 mM)를 주입하였을 경우 전압은 3 h 후부터 상승하기 시작하여 49 h만에 0.4 V에 도달하여 일정 시간동안 유지되었다. 그 후 acetate stock solution을 1.2 mL (2 mM) 및

Table 2. Performance of the MFC for COD and Nitrogen Removal

Days	External resistance (Ω)	COD		Removal efficiency (%)	TKN		NH ₄ -N		NO ₃ -N	
		Inlet (mg/L)	Outlet (mg/L)		Inlet (mg/L)	Outlet (mg/L)	Inlet (mg/L)	Outlet (mg/L)	Inlet (mg/L)	Outlet (mg/L)
0~6	100	225.0	129.4~54.7	42.5~75.7	45.4	15.2	40.2	1.8	2.5	1.6
7~70	100	(\pm 10)	36.0~26.5	84.0~88.2	(\pm 2)	(\pm 2)	(\pm 2)	(\pm 0.5)	(\pm 2)	(\pm 0.5)

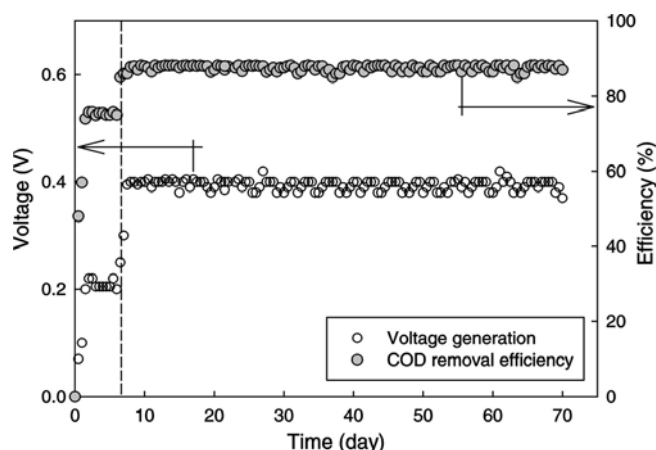


Figure 2. COD removal and voltage generation observed in the MFC (On 6th day acetate was used as a carbon source in the wastewater).

1.8 mL (3 mM)를 주입하였을 때에는 전압이 급격하게 상승하여 0.4 ± 0.02 V로 유지되었다. 이와 같이 acetate를 주입한 즉시 전압이 급격하게 상승한 이유는 유기물을 분해하면서 전자를 전달하는 활성화된 미생물들이 MFC에 적응하여 산화전극 표면에 부착하여 성장하고 있기 때문으로 사료된다[12,13].

3.2. 폐수처리를 위한 MFC의 성능

MFC의 성능을 파악하기 위하여 도시하수를 사용하여 폐수처리 효율과 전기생산 특성을 평가하였으며, MFC의 효율을 증진시키고자 외부저항으로서 acetate를 주입하여 전기발생량을 측정하였다. 실험결과 Figure 2 및 Table 2에 나타난 바와 같이 도시하수(225 mg/L COD)를 유입시킨 MFC에서 발생하는 전압은 0.22 V까지 상승하였으며, COD 제거율은 75.7%이었다. 운전 6일 후 acetate를 주입하였을 때에는 전압이 급격하게 상승하여 0.4 ± 0.05 V 범위에서 오랜 시간동안 안정되었으며, COD 제거율은 88.2%로 증가하였다. 이때 최고 발생 전력은 0.61 mW이었으며, 이를 산화전극의 표면적으로 환산하면 전력밀도 610 mW/m²에 해당한다. 또한 MFC를 이용하여 도시하수를 처리하는 동안 TKN의 농도는 45.4 mg/L에서 15.2 mg/L로 감소하였으며, 대부분의 질소 제거는 산화전극 반응조에서 보다 환원전극 반응조에서 나타났다. 이것은 환원전극 반응조에 가해진 aeration에 의한 산소공급과 탈기로 인하여 연속적인 질산화와 탈질이 원만하게 이루어진 결과로 사료된다[14,15].

3.3. 전기생산에 대한 전극 거리 및 산화전극 표면적의 영향

전기 생산에 미치는 산화전극과 환원전극 사이의 전극 거리에 대한 영향을 알아보기 위하여 전극 사이의 거리를 10, 15, 20 cm로 변화시켜 실험한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 다양한 외부저항의 조건에서 전극간의 거리가 감소할수록 전력밀도는 100 Ω ~200 Ω 범위에서 높게 나타났다. 이것은 높은 외부저항에서 전자가 외부회로를 통해서 환원

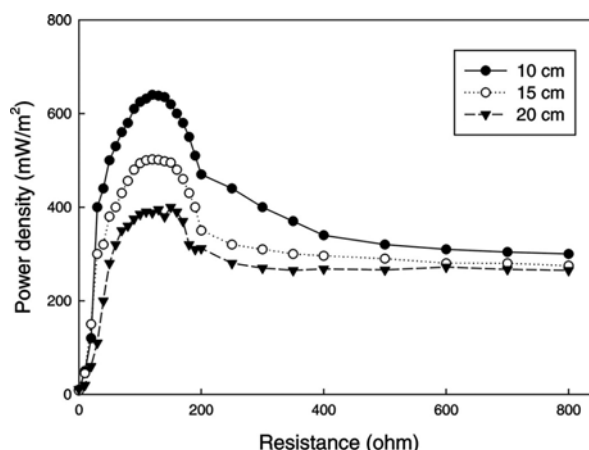


Figure 3. Effect of distance between anode and cathode on power density. The power density observed under variable resistance is indicated at different distance between the anode and cathode as ●-10 cm, ○-15 cm, ▼-20 cm.

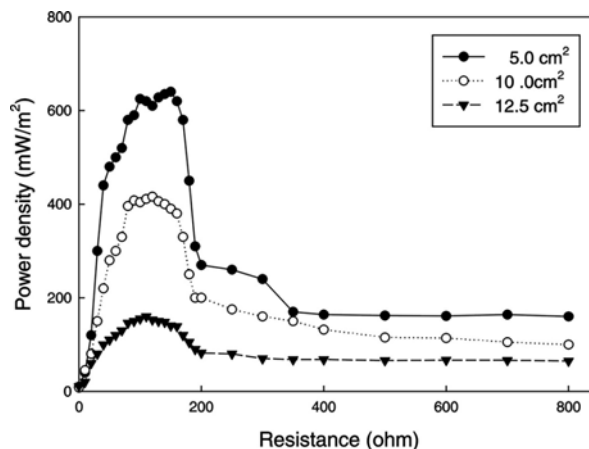


Figure 4. Effect of surface area of anode on power density. The apparent surface area of the anode used was as ●-5.0 cm², ○-10 cm², ▼-12.5 cm².

전극으로 전달되는 한계 요인이기 때문으로 생각된다. 또한 MFC의 전력밀도를 증가시키기 위해서는 산화전극과 환원전극 사이의 전극간 거리를 가깝게 근접시키는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

전기 생산에 미치는 산화전극의 표면적에 대한 영향을 알아보기 위하여 산화전극의 표면적을 5.0, 10.0, 12.5 cm²로 변화시켜 실험한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 다양한 외부저항의 조건에서 산화전극의 표면적이 증가할수록 전력밀도는 감소하였으며, 전극 표면적 5, 10, 12.5 cm²에 대한 각각의 최고 전력밀도는 외부저항 150, 120, 110 Ω 에서 관찰되었다. 따라서 MFC 시스템에서 생성되는 전력밀도는 전극의 표면적에 비례하지 않으며, 외부저항 또한 전자이동의 제어가 전기생산 향

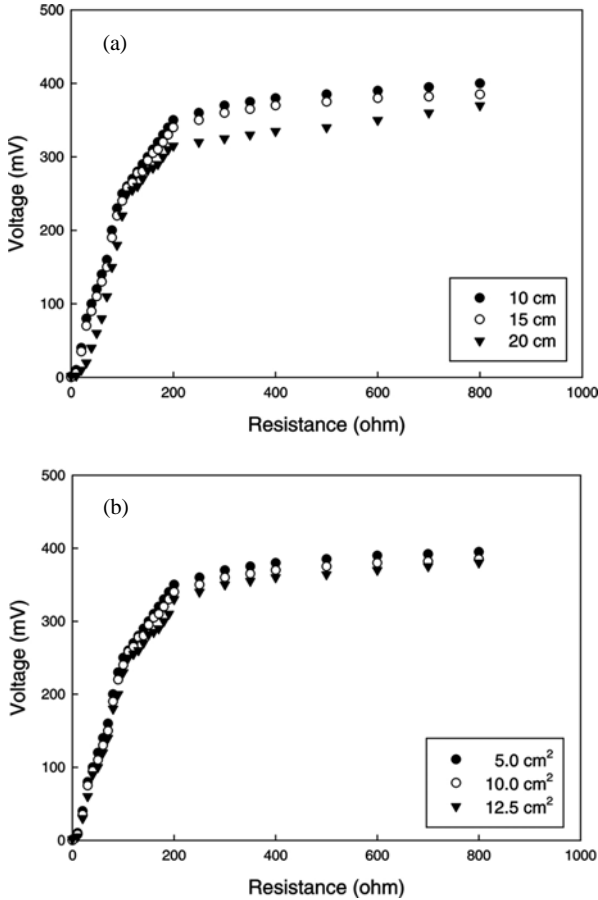


Figure 5. Variation of voltage observed under variable external resistance. (a) At different distance between the anode and cathode, and (b) at different surface area of anode.

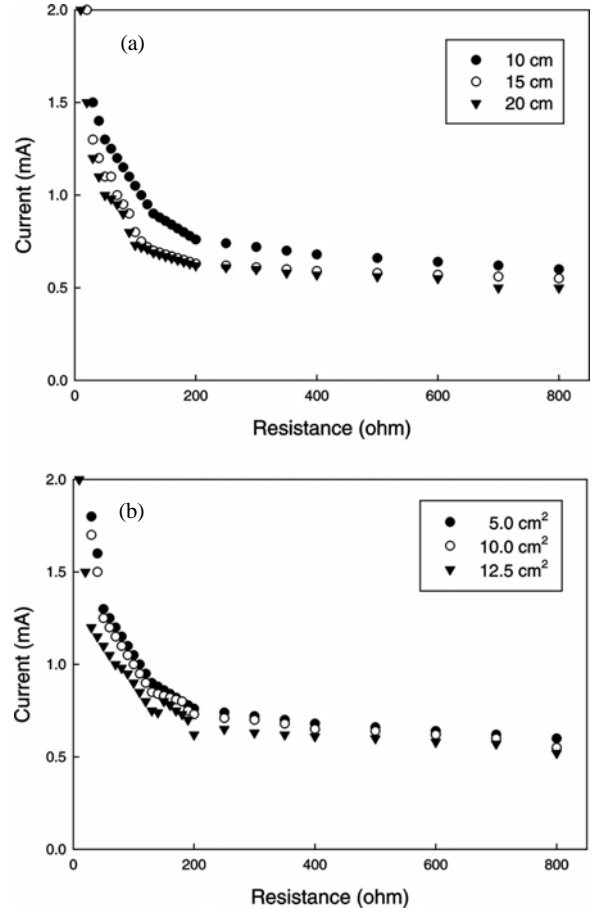


Figure 6. Variation of current observed under variable external resistance. (a) At different distance between the anode and cathode, and (b) at different surface area of anode.

상에 영향을 미치는 요인 중의 하나임을 알 수 있었다[16].

3.4. 다양한 외부저항에 따른 전기생산 특성

MFC를 전기에너지로서 평가하기 위해서는 전류와 전압이 고려된 출력을 평가하여야 하며, 산화전극과 환원전극을 연결하는 저항은 그 크기에 따라 전기발생량에 영향을 미친다. 일반적으로 발생하는 전류가 외부저항 크기에 반비례하기 때문에 전류가 높으면 전압이 낮아지고 전류가 낮으면 전압이 높아지는 현상이 나타난다.

다양한 외부저항 조건에서 전기생산 특성을 알아보기 위하여 산화전극과 환원전극 사이의 전극간 거리(10, 15, 20 cm)와 산화전극의 표면적(5, 10, 12.5 cm²)을 변화시켜 생성된 전압과 전류를 관찰하여 Figures 5, 6에 나타내었다. 외부저항 변화에 따른 전압 및 전류 발생 특성을 보면 낮은 저항에서 가장 낮은 전압과 가장 높은 전류가 측정되었으며, 발생하는 전압의 증가 및 전류의 감소하는 경향은 낮은 저항이 높은 저항보다 큰 기울기를 나타내었다. 외부저항 변화에 따른 전압의 생성은 전극간 거리가 증가할수록 감소하였으나, 산화전극 표면적의 변화에 따른 영향은 모든 외부저항에서 거의 나타나지 않았다. 또한 전류의 생성은 전극간 거리의 변화에 따라 150 Ω을 지나서야 독립적으로 안정되었으나, 산화전극 표면적의 변화에 따른 영향은 모든 외부저항에서 거의 나타나지 않았다. 이와 같이 외부저항에 따라 전기발생량에 차이를 보이는 것은 환원전극에서 산소가 전자를 수용하는

반응보다는 산화전극에서 미생물로부터 전자가 전극으로 전달되는 반응이 제한적인 것으로 여겨진다[9]. 이 결과로써 전기생산을 위한 MFC에서 폐수로부터 전극 표면으로 일어나는 전자 이동이 임계 인자임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐수처리와 동시에 전기를 생산시키기 위한 MFC를 이용하여 기질농도에 따른 전기생산 특성 및 도시하수의 폐수처리 효율을 조사하였다. 또한 전기생산에 미치는 산화전극과 환원전극 사이의 전극 거리에 대한 영향 및 산화전극의 표면적에 대한 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MFC의 기질 농도에 따른 전기생산 특성을 알아보기 위하여 산화전극 반응조에 acetate의 농도를 변화시키면서 주입하고 산화전극과 환원전극을 100 Ω 저항에 연결하여 발생하는 전압을 측정하였다. Acetate를 에너지원으로 이용하였을 경우 발생하는 최고 전압은 주입한 기질 농도의 증가에 관계없이 일정하였으며, 전기발생 시간만 기질 농도의 증가에 따라 연장되었다.
- 2) 도시하수를 유입시킨 MFC에서 발생하는 전압은 0.22 V이었으며, COD 제거율은 75.7%이었다. 폐수에 acetate를 주입하였을 때에는 전압이 급격하게 상승하여 0.4 ± 0.05 V 범위에서 오랜 시간동안 안정되었

으며, COD 제거율은 88.2%로 증가하였다.

3) 산화전극과 환원전극 사이의 전극간의 거리가 가깝고 산화전극의 표면적이 작을수록 전기발생에 효과적임을 알 수 있었으며, MFC의 기질, 미생물, 전극, 매개체 등의 인자를 고려한 외부저항 및 전자이동의 제어를 통하여 폐수처리 효과 및 전기 생산 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-359-D00003).

참 고 문 헌

1. B. E. Logan and J. M. Regan, *Trends Microbiol.*, **14**, 512 (2006).
2. K. Rabaey and W. Verstraete, *Trends Biotech.*, **23**, 291 (2005).
3. D. R. Bond, D. E. Holmes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, *Science*, **295**, 483 (2002).
4. S. Oh, B. Min, and B. E. Logan, *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 4900 (2004).
5. H. Liu, R. Ramnarayan, and B. E. Logan, *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 2281 (2004).
6. W. He, S. D. Minter, and L. T. Angenent, *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 5262 (2005).
7. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington DC. (1998).
8. B. Min and B. E. Logan, *Environ. Sci. Tech.*, **38**, 5809 (2004).
9. G. C. Gil, I. S. Chang, B. H. Kim, M. Kim, J. K. Jang, H. S. Park, and H. J. Kim, *Biosen. Bioelectron.*, **18**, 327 (2003).
10. B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schrorder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, *Environ. Sci. Tech.*, **40**, 5181 (2006).
11. D. R. Lovley, *Nat. Rev. Microbiol.*, **4**, 497 (2006).
12. D. R. Bond and D. R. Lovley, *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 1548 (2003).
13. G. Reguera, K. P. Nevin, J. S. Nicoll, S. F. Covalla, T. L. Woodard, and D. R. Lovley, *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 7345 (2006).
14. J. K. Kim, K. J. Park, K. S. Cho, S. W. Nam, T. J. Park, and R. Bajpai, *Bioresour. Tech.*, **96**, 1897 (2005).
15. J. K. Jang, T. H. Pham, I. S. Chang, K. H. Moon, K. S. Cho, and B. H. Kim, *Process Biochem.*, **39**, 1007 (2004).
16. B. E. Logan, C. Murano, K. Scott, N. D. Gray, and I. M. Head, *Water Res.*, **39**, 942 (2005).