

## 미생물 연료전지 반응조의 수리학적 체류시간에 따른 유기물질 처리효율과 전력생산

최찬수<sup>†</sup> · 임봉수\* · 서 록\* · 송규호

대전대학교 응용화학과

\*대전대학교 환경공학과

### Electric Power Generation and Treatment Efficiency of Organic Matter on Hydraulic Retention Time in Microbial Fuel Cell Reactor

Chansoo Choi<sup>†</sup> · Bongsu Lim\* · Lei Xu\* · Gyuho Song

Department of Applied Chemistry, Daejeon University

\*Department of Environmental Engineering, Daejeon University

(Received 1 October 2008, Revised 24 December 2008, Accepted 5 January 2009)

#### Abstract

This study has been attempted to generate electricity, while simultaneously treating artificial organic wastewater using both batch and continuous microbial fuel cells (MFCs). In the batch MFC, current-voltage curve showed an onset potential of -0.69 V vs. Ag/AgCl. The potential range between this potential and 0 potential displayed an available voltage for an automatic production of electric energy and glucose, which was oxidized and treated at the same time. The 486 mg/L glucose solution showed the maximum power of 30 mW/m<sup>2</sup> and the maximum current density of 75 mA/m<sup>2</sup> shown in the power curve. As a result, discharging of the cell containing COD 423 mg/L at the constant current density of 60 mA/m<sup>2</sup> showed a continuous electricity generation for about 22 hours that dropped rapidly due to dissipating of organic material. Total electric energy production was 18.0 Wh. While discharging, the pH change was low and dropped from pH 6.53 to 6.20 then increased to 6.47, then stabilized at this charge. The COD treatment efficiency was found to be 72%. In the continuous MFC, COD removal tends to increase as the hydraulic retention time is increased. At one day of hydraulic retention time as the maximum value reaches the COD removal efficiency, power production rate and power production rate per COD removal that were obtained were 68.8%, 14 mW/m<sup>2</sup>, and 20.8 mW/m<sup>2</sup>/g COD<sub>rem</sub>, respectively. In the continuous MFC, the power production rate per COD removal increases as the hydraulic retention time is increased and decreases as the organic loading rate is increased. At the values lower than an organic loading rate of 1 kgCOD/m<sup>3</sup>/d, the values higher than about 18.1 mW/m<sup>2</sup>/g COD<sub>rem</sub> could be obtained.

**keywords** : COD removal, Electric power generation, Hydraulic retention time, Microbial fuel cell reactor, Organic loading rate, Treatment efficiency of organic matter

## 1. 서론

최초의 미생물 연료전지 개념은 1910년 Potter에 의해 제시되었으며 이러한 개념은 1980년대에 이르러 전자매개체의 첨가가 전류밀도 및 전력밀도를 괄목할 만큼 상승시킬 수 있음을 보임으로써 다시 주목을 받기 시작했다. 유기물 산화를 통해 생성된 전자는 전자매개체에 의해 산화전극(Anode; 용액-전극 계면에서 전기화학 산화반응을 일으켜 전자를 전극에 주는 쪽)으로 전달되어 외부회로(External Circuit)를 통해 환원전극(Cathode; 외부회로로부터 전자를 받아 용액-전극 계면에서 전기화학 환원반응을 일으키는 쪽)으로 이동되면서 전류를 생성한다. 산화된 형태의 전자매개체는 미생물막을 통과하여 미생물막 내의 전자를 포획

하여 쉽게 환원될 수 있다. 그 다음 환원된 전자매개체는 다시 막을 투과하여 전자들을 양극에 전달하고 산화된다. 이러한 전자매개체로는 인공적으로 합성한 것을 넣어 사용할 수 있고 미생물의 대사물로 자연적으로 존재하는 유기물을 미생물 스스로 사용할 수도 있다(Min and Logan, 2004).

미생물 연료전지의 이상적 성능은 높은 전위의 기질과 낮은 전위의 전자수용체 사이에 일어나는 전기화학적 반응에 달려 있다. 그러나 미생물마다 다르고 같은 미생물이라도 하더라도 성장조건에 따라 다른 복잡한 호흡기작을 통해 유기물로부터 산화전극으로 전자들이 전달되기 때문에 이상적 셀 전압을 정확히 예측하는 것은 매우 어렵다. 호흡기작에 대해 이해가 여전히 부족하지만 이상적 셀 전압을 결정하는 데 핵심이 되는 산화전극부 반응은 산화전극과 환원된 전자매개체의 산화환원전위(전자매개체 사용 시) 혹은 최종 Cytochrome(무매개체 미생물 연료전지의 경우)의

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
cse110@dju.ac.kr

산화환원전위 사이에 있다. 이러한 반응들에 대해 이상적 전압은 Nernst 식에 의해 계산될 수 있고 그 값은 수백 mV에서 천 mV를 넘기도 한다(He et al., 2005).

미생물 연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)는 미생물의 촉매 반응을 통해 유기물의 화학적 에너지를 전기에너지로 전환하는 장치로 최근 새로운 개념의 폐수처리기술 및 대체 에너지원으로 주목을 받고 있다. 전형적인 미생물 연료전지는 양이온 교환막(Proton Exchange Membrane, PEM)을 사이에 두고 환원전극부와 산화전극부로 구성되어 있다. 국내에서도 미생물 연료전지를 이용한 폐수처리의 연구결과를 발표하고 있다(송영채 등, 2006; Chang et al., 2004). 미국의 경우도 이 분야에서 주목할 만한 연구 결과를 발표하고 있으며 이들은 대체적으로 양극과 음극의 성능실험에 주력하고 있다(Liu and Logan, 2004; Oh and Logan, 2005).

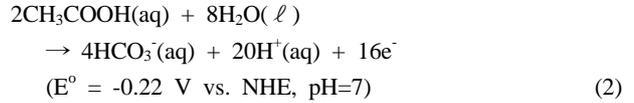
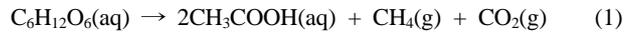
현재까지는 미생물 연료전지로부터 얻을 수 있는 전력밀도가 수천 mW/m<sup>2</sup>에 불과해 실제 적용은 매우 제한을 받고 있고 이러한 전력밀도를 획기적으로 높일 수 있는 방안에 대한 연구가 절실한 상황이다(Du et al., 2007). 미생물 연료전지 기술은 에너지 생산에 있어 같은 바이오매스를 사용하는 메탄 혐기성소화(methanogenic anaerobic digestion) 기술과 경쟁해야만 한다. 이러한 소화(digestion) 기술에 비해 미생물 연료전지가 경쟁력을 갖기 위해서도 전력밀도를 획기적으로 향상시켜야 한다. 또한 연속 반응조에서는 계가 열리게이기 때문에 반응조의 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)이 전기에너지와 유기물질의 처리효율에 중요한 인자가 된다. 그러나 현재 MFC 반응조의 수리학적 체류시간 등에 따른 유기물의 처리효율 등에 관한 구체적인 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 글루코스(Glucose) 인공폐수를 이용하여 달헝계에 대한 회분식(batch) 실험 자료와 함께 열린 미생물 연료전지 반응조계의 수리학적 체류시간에 따른 유기물질 처리효율과 전력생산에 관한 기초자료를 얻음을 목적으로 한다.

## 2. 연구방법

미생물 연료전지에서 유기물의 화학적 결합에 저장되어 있는 화학에너지를 혐기적 상태 하에서 미생물의 촉매 작용을 통해 전기에너지를 얻을 수 있다. 예를 들어 미생물들에 의한 글루코스의 소화과정은 발효 미생물과 산화 미생물의 두 과정을 거쳐서 일어난다.

우선 글루코스는 발효 미생물에 의하여 발효되고 생성물 아세트아이트(Acetate)가 생긴다. 이 반응이 용액의 pH가 내려가는 요인으로 작용한다. 아세트아이트 2분자는 다시 산화 미생물에 의하여 중탄산염 이온과 양이온과 16개의 전자를 내어 산화된다. 전자는 전자 매개체를 통해 산화전극(Anode)으로 이동되어 외부회로를 통해 이동한다. 이 반응의 자세한 반응경로는 글루코스에서부터 시작하여 10단계를 거쳐 피루부산이 만들어지고 피루브산은 다시 알콜 발효에 의하여 에탄올이 만들어진다. 에탄올은 효소에 의하여 미생물 연료전지에 필요한 초산이 만들어지고 다시 혐기적

산화발효 미생물에 의하여 전자생성이 전극표면에서 일어나는데 간략한 반응식은 아래와 같다.



글루코스의 산화반응에서 24개의 전자가 미토콘드리아의 전자전달계를 통해 최종 전자수용체인 산소로 전달되는 것은 일반적인 호기성 호흡이라 할 수 있다(채규정 등, 2007). 그러나 미생물 연료전지의 혐기적 조건 하에서 산화전극(Anode)에서는 식 (2)와 같이 유기물을 산화하여 전자를 전극에 주고 양성자를 생성하여 환원전극(Cathode)으로 PEM을 통하여 이동시키고, 환원전극에서는 산화전극에서 외부 회로를 통하여 받은 전자로 환원전극실에 있는  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 와 산소와 같은 환원성 물질을 환원시킨다. 환원 반응의 결과물인  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 의 경우는 주위의 산소와 반응하여 다시 환원성인 산화형 물질로 전환되는 것을 기대한다. 외부 회로에서는 산화전극과 환원전극 사이의 전압 차이를 가진 전류가 흐르기 때문에 전기에너지의 생산과 사용이 가능하게 된다. 이 환원전극 반응의 환원성 물질에 대한 표준 반반응은 25°C에서 다음과 같다.

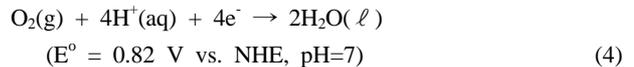
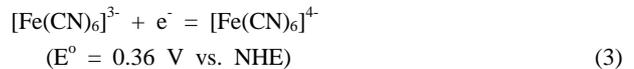


Fig. 1에 문헌의 그림을 참고하여 미생물 연료전지의 작동 원리를 나타내었다(Liu et al., 2004). 산화전극실에서는 미생물에 의해 처리되는 연료는 다양한 유기물질을 활용할 수 있으며, 환원전극실에서는 산소공급 이외에  $Fe^{3+}$  이온을

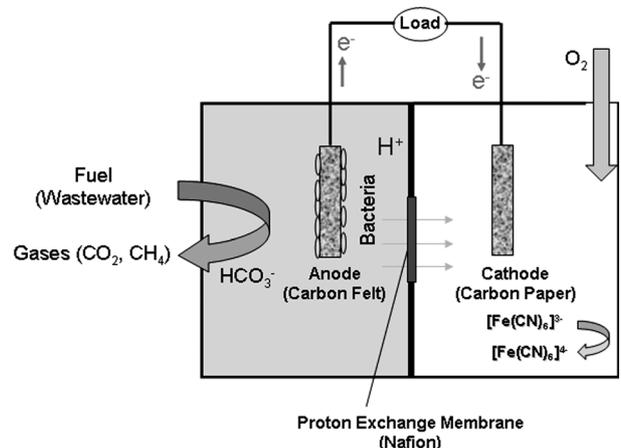


Fig. 1. Cell diagram showing operation principle of the microbial fuel cell (MFC).

투입할 경우 시스템 내에서 전자전달효율이 향상될 수 있다. 또한 산화전극실과 환원전극실 사이에 양이온 교환막(Proton Exchange Membrane)은 산화전극실에서 환원전극실로 양이온만 이동시키는 역할을 하고 있는데 선택성이 높은 나피온(Nafion) 재질을 많이 활용하고 있다.

논술한 대로 미생물 연료전지가 크게 기대되는 새로운 기술임에도 불구하고 기술개발과 개선의 여지가 많다. 특히 산화전극과 환원전극의 개선의 여지가 많은데 현재까지 나와 있는 연구결과들은 아직 낮은 전력밀도와 낮은 폐수처리 효율 밖에는 얻지를 못하고 있다(Oh et al., 2004). 이는 전극의 획기적인 개선이 요구된다는 것을 의미한다. 현재로서는 에너지 변환효율이 낮지만 꾸준히 기술을 개발 및 개선을 하게 되면 경제성이 아주 높은 공정으로 발전될 가능성이 높다.

**2.1. 회분식 미생물 연료전지 반응조와 연속식 미생물 연료전지 반응조의 구성**

회분식 미생물 연료전지 반응조는 일반적인 방법인 1 L 용량(유효용량 900 mL)을 가진 2개의 플라스틱 병을 중간에 직경 3.3 cm, 길이 5 cm의 PVC관 사이에 스테인레스 연결부에 양이온 교환막(PEM)으로 나피온 막(Nafion 117, 유효면적 0.785 cm<sup>2</sup>, Dufont)을 넣고 볼트로 조여 연결하여 준비한 반응조를 사용하였다. 측정은 회분식과 연속식 미생물 연료전지 반응조에 모두 같은 방법으로 정전압 장치의 작업전극에 산화전극, 대전극에 환원전극과 기준전극을 공통으로 연결한 2-전극계의 연결조건을 사용하였다. Fig. 2는 각각 1.3 L의 산화전극 반응조와 환원전극 반응조로 이루어진 연속 미생물 연료전지 시스템이다. 전체 반응조는 직경 21 cm, 높이 21 cm로 아크릴을 이용하여 제작하였으며 내부에는 각각의 전극은 원형으로 만들고 산화전극에 흑연펠트를 사용하고 환원전극에는 흑연 페이퍼판을 사용하였다. 각 반응조의 환원전극과 양극의 겉보기 표면적은 112 cm<sup>2</sup>이었다. 이 격실막이 있는 전지는 두 개의 스테인레스 스틸 원판 사이에 1 cm(A=0.785 cm<sup>2</sup>)의 나피온 막을 위치하여 볼트로 조절하여 조립체를 만들고 그 조립체를 산화전극실과 환원전극실 사이에 위치하여 고정했다. WPG 100 Potentiostat/Galvanostat을 이용하여 산화전극과 환원전극 사이에 회로를 구성하여 실시간으로 전압과 전류를 측정할 수 있도록 하였다.

산화전극 반응조는 밀봉하여 혐기성 상태가 유지되도록 하였으며, 하부에는 교반기를 설치하고 연속교반할 수 있도록 하였다. 본 연속 미생물 연료전지 시스템에는 글루코스와 영양염류를 이용한 인공폐수를 저장조에 준비하여 미세유량펌프에 의해 적당 유량으로 산화전극 반응조에 주입하였다. 실험이 진행되는 동안 전류와 전압의 변화는 실시간으로 측정하였으며, 1일 간격으로 산화전극 반응조와 환원전극 반응조의 pH, COD, TS, VS 및 전기전도도를 측정하여 정상운전 상태를 확인하며 반응조를 연속으로 운전하였다.

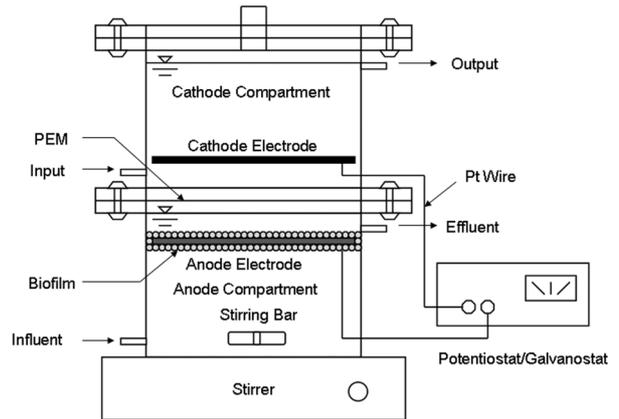


Fig. 2. Arrangement of the continuous MFC.

**2.2. 운전 및 분석방법**

연구대상 반응조에 사용한 슬러지는 중소 규모 도시에 해당하는 충북 O하수처리장 혐기성 소화조의 슬러지를 사용하였으며, 이 식중 슬러지는 약 2.3%의 고형물 농도를 가지고 있으며 그 성상은 다음 Table 1과 같았다.

기존 슬러지의 메탄 생성균(Methanogen)을 억제하기 위하여 3일 정도의 짧은 슬러지 체류시간(Sludge Retention Time; SRT)을 9일 이상 운전하여 메탄 생성균의 씻어냄을 유도하거나 브로모에탄술포닉산(Bromoethanesulfonic Acid)을 넣어 메탄 생성균의 성장기작을 차단하여 성장을 억제하였다. 용액 상에서는 혐기성 균주의 성장을 위해 Fe<sup>3+</sup>가 필요하므로 혐기성 슬러지를 채취하여 용기에 밀폐하여 하루 정도 방치한 후, Fe(III) citrate의 최종 농도가 1~2 mM이 되도록 주입하고 배지 용액과 슬러지의 부피비가 2:1이 되게 섞고 여기에 0.2 g/L의 글루코스를 먹이로 공급하고 혐기상태로 교반하였다.

미생물의 원활한 성장을 위해 pH 변화를 모니터링하며 적절한 pH의 유지를 위해 배지에 NaHCO<sub>3</sub>를 첨가하여 알칼리도의 부족을 방지하였다. 미생물의 활성을 간접적으로 평가하기 위해 슬러지에 Fe<sup>3+</sup>와 COD의 농도를 주기적으로 측정하고, 물이 든 삼각플라스크에 관을 연결하여 기체 발생을 점검하였고, 기체의 경우 고무풍선을 이용하여 포집한 후 불을 붙여 붉으로써 CH<sub>4</sub>가스 생성유무를 확인하였다. 이 배양한 혐기성 미생물을 반응조의 양극실을 접종하는데 사용하였다.

미생물 연료전지 실험을 위한 전기화학적 분석항목은 개시전압(Onset Potential), 전류-전압 곡선(I-V), 극대전력 생산률, 및 방전량을 측정하였으며 측정기기는 정전압 장비인 원아텍의 WPG 100 Potentiostat/Galvanostat 장비를 활용하

Table 1. Analysis of seeding sludge

Item	Min.	Max.	Avg.
pH	7.16	7.55	7.22
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	15,268	17,364	16,021
Conductivity (S/m)	1,048	1,236	1,087
TS (mg/L)	21,235	26,598	23,140
VS (mg/L)	8,335	11,182	10,530

여 분석하였다. 유기물질과 처리효율을 알기 위한 주요 수질분석항목은 COD, TS, VS, pH이며, 분석방법은 Standard Methods(APHA, 2005)에 의해 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 회분식 반응조 실험

회분식 연료전지의 산화전극실에 카본펠트 전극을 넣고 미생물을 접종한 배지용액에서 미생물을 전극 위에 성장시킨다. 카본 펠트 전극을 작업전극으로 연결하고 카본 페이퍼 환원전극은 대전극, Ag/AgCl(4 M KCl)을 기준전극으로 사용하였으며 연결은 대전극과 기준전극을 공통으로 연결하여 2-전극계로 구성하였다. Fig. 3은 회분식 연료전지에서 시간에 따른 개시전압의 변화를 나타낸 것으로 반응조는 온도 25°C, 초기 COD 2,000 mg/L, 카본 펠트면적 40 cm<sup>2</sup>의 조건에서 실험한 것이다.

Fig. 3의 개시전압 곡선의 변화와 Fig. 4에 나타낸 pH 변화곡선을 연관 지을 수 있다. 처음에는 pH가 6.5 정도에서 혐기성 미생물의 성장을 알리는 개시전압(Onset Potential)이 음으로 상승하다가 약 20시간 성장 지점에서 pH가 4 정도까지 떨어지면서 미생물의 성장 둔화를 알리는 전압감소로 나타나고 pH를 7정도로 조정하였을 때 다시 개시전압이 음으로 상승하여 약 40시간 이후에는 포화가 되며 안정화가 이루어졌다. 이와 같은 현상은 처음에 과도한 산 발효가 일어나 혐기성 미생물의 성장을 방해하는 것을 반영하고 있으며 pH를 6.5 정도로 유지하면 산 발효는 억제되고 혐기성 미생물의 성장이 높이 유지되는 것을 잘 알려 준다. 120 시간 정도 성장시키면 유기물을 대사하고 전기를 일으킬 수 있는 만큼의 미생물 막이 형성되어 유기물 처리와 전기에너지 생산 전극의 준비가 완료되었다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 동일한 회분식 반응조의 산화전극실에 글루코스를 사용하여 만든 COD 423 mg/L 인공폐수를 넣고 음전압에서 양전압으로 주사하여 얻은 전류-전압 곡선을 보여준다.  $-0.69\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 에서 개시전위가 나타나고 생산 전지전압( $E_{\text{전지}}$ ),  $E_{\text{전지}} = E_{\text{환원전극}} - E_{\text{산화전극}}$  이고 산화전극의 전

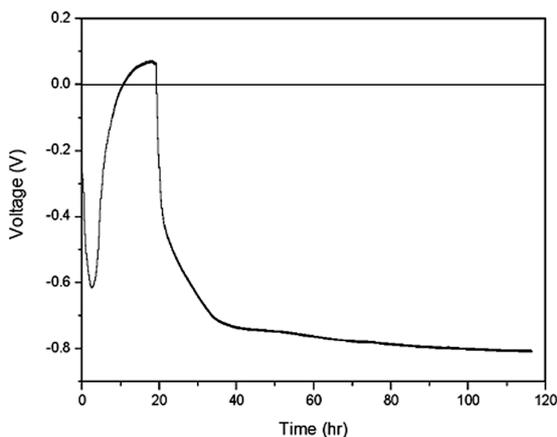


Fig. 3. Onset voltage variation with time during the batch operation of MFC.

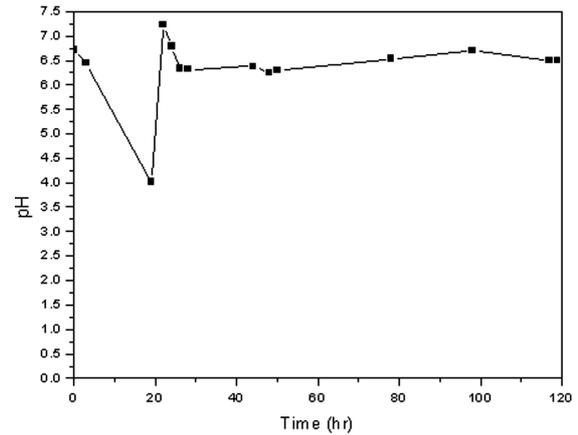


Fig. 4. pH variation with operation time in the anode compartment of the batch MFC.

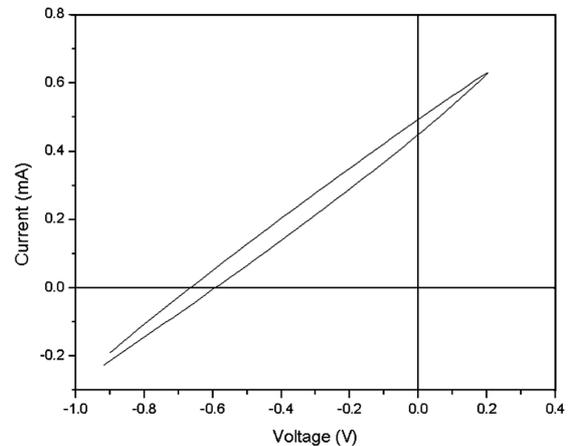


Fig. 5. Current vs. voltage curve of the batch MFC.

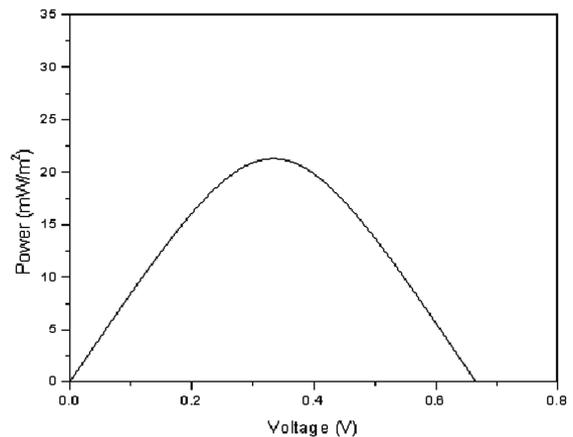


Fig. 6. Electric power curve vs. cell voltage of the batch MFC.

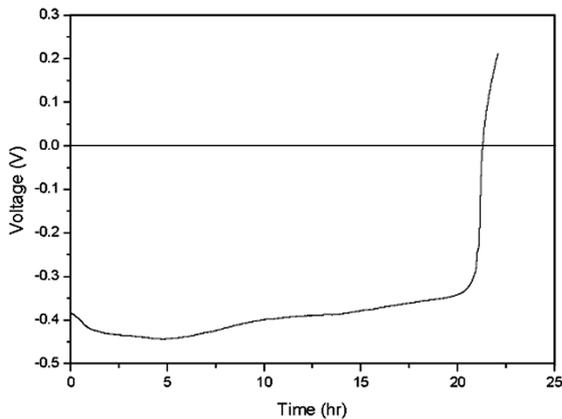
위는 환원전극을 기준으로 즉 0 V로 하여 측정이 됨으로 전류의 크기에 따라서 0 V에서 0.69 V까지의 전지전압을 유지하면서 전기에너지의 자동생산이 가능함을 보여준다. 전류-전압 곡선에서 0 V 전위보다 더 양인 전압에서는 글루코스와 같은 유기물이 외부 전기에너지에 의한 직접 산화처리가 일어난다. 전류-전압 곡선상의 음의 전위를 나타내는 경우에 직접 양극과 대극을 연결하면 전압차이에 의

한 동력(Driving Force)이 유지가 되어 전류가 흐르고 전기 에너지 생산이 이루어지면서 폐수처리가 이루어짐을 보여 줌으로 개시전위와 0 V 전위 사이의 전압이 이용 가능한 전압 범위가 된다.

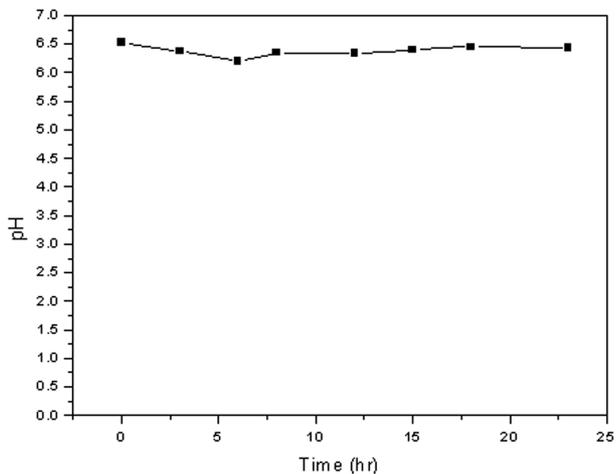
Fig. 6은 전류와 전압의 곱으로 찾을 수 있는 전력 생산을 곡선으로부터 극대 전력 생산을 찾기 위한 그림이다. 이 곡선에 의하면 0.34 V에서 극대가 나타남을 보여준다. 이 때 전류는 60 mA/m<sup>2</sup>를 나타낸다(Table 2 참조). Table 2는 또한 여러 가지 초기 COD에 따른 극대 전력 생산을 전류-전압 곡선을 사용하여 얻은 결과를 표시한 것이다. COD 486 mg/L에서 최대 전력생산율인 30 mW/m<sup>2</sup>이 나오며 전류도 최대치를 얻었다.

**Table 2.** Electric power generation of the batch MFC

Initial COD <sub>cr</sub>	Max. P (mW/m <sup>2</sup> )	Max. I (mA/m <sup>2</sup> )	Max. V (V)
390	25	73	0.35
423	21	60	0.34
486	30	75	0.39
739	26	50	0.51
1049	19	55	0.35



**Fig. 7.** Onset potential curve with time of the batch MFC during the constant current discharge test.



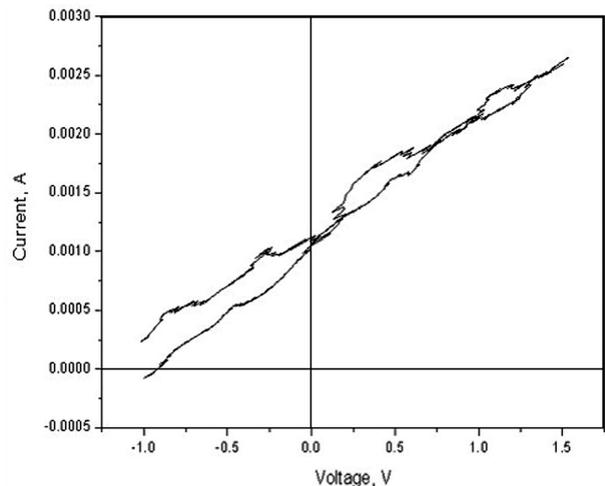
**Fig. 8.** pH variation curve of the batch MFC during the constant current discharge test.

Fig. 7은 동일한 반응조에서 60 mA/m<sup>2</sup>의 정전류로 방전을 시키는 과정의 전압변화를 보여준다. 약 22 시간 동안 전지는 에너지 생산이 지속되다가 그 이후로는 급격히 전압이 떨어져 성능이 중단되었는데 이는 22시간 정도에서 COD 고갈을 보여준다. 총 전기에너지 생산은 22시간 동안 18.0 Wh이었다. Fig. 8은 방전실험 중 pH 변화를 나타내고 있는데 그 변화는 매우 낮아 처음에 6.53에서 6.20으로 떨어지다가 다시 상승하여 6.47 정도에서 안정화가 일어났다. 이 경우 COD 처리효율은 72%를 나타내었는데 흥미로운 것은 방전곡선은 COD의 고갈 즉 외관상 100% 처리를 보여 주었는데 실 측정치는 72%이었다. 이는 28% 정도는 미생물이 완전히 처리하기 힘든 COD인 것으로 고려된다. 이 원인은 아직 규명된 바가 없다.

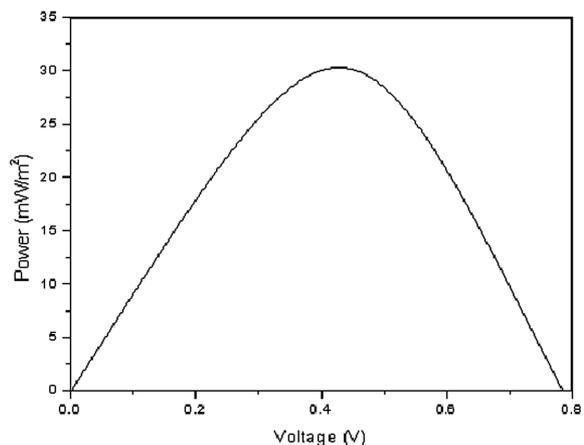
**3.2. 연속식 미생물 연료전지의 전력생산 특성**

Fig. 9는 인공폐수를 이용한 연속식 MFC의 전류-전압 (I-V) 곡선이고, Fig. 10은 인공폐수를 이용한 MFC의 전압에 따른 전력생산을 곡선이다.

이 그림들은 회분식에서 얻은 Fig. 5, Fig. 6과 각각 비슷하다. 이는 두 운전조건에서 정전압 장치로 그린 전류-전압



**Fig. 9.** Current vs. voltage (I-V) curve of the continuous MFC.



**Fig. 10.** Electric power vs. voltage curve of the continuous MFC.

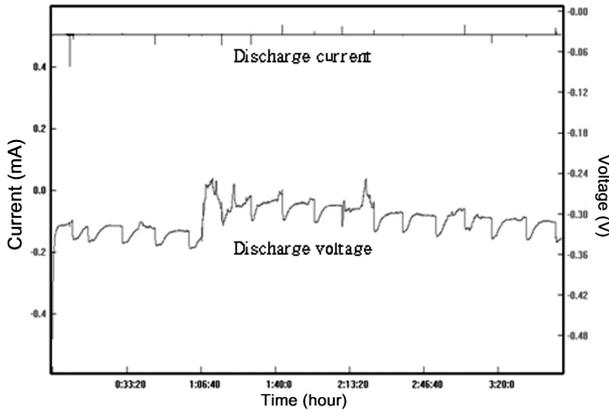


Fig. 11. Discharging voltage vs. time curve of the continuous MFC at a constant current.

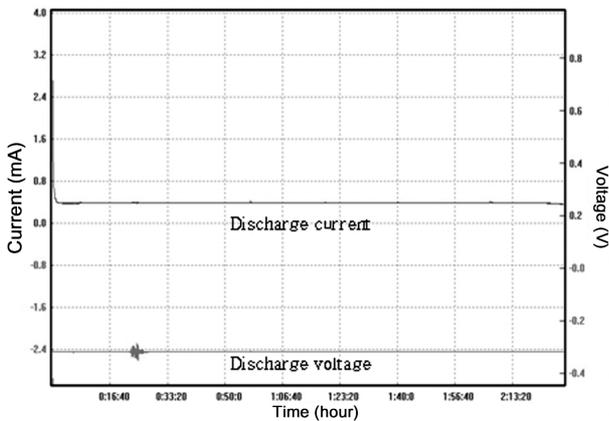


Fig. 12. Discharging current vs. time curve of the continuous MFC at a constant voltage.

곡선이기 때문이다. Fig. 10에서 곡선의 최고점이 최대 전력 생산율을 얻을 수 있는 지점이므로 즉 전압은 0.32 V, 전류는 Fig. 10의 0.32 V에 해당하는 전류와 전극면적을 고려하면 109 mA/m<sup>2</sup>(A=112 cm<sup>2</sup>)을 얻는다. 따라서 최대 전력이 대략 35.0 mW/m<sup>2</sup> 정도가 되는 것으로 계산이 된다. 본 연속식 실험에서 COD 유입농도는 약 750 mg/L 정

도로 운전 하였는데 이것은 기존 연구자의 운전경험에 의한 적정 용적부하율을 통해 환산한 농도로 맞추기 위한 것이다.

Fig. 11과 12는 같은 조건의 연속식 MFC에서 각각 0.5 mA 정전류와 0.32 V 정전압에서의 방전곡선을 보여준다. 이 결과를 통해서 얻은 전력 생산율은 14.3 mW/m<sup>2</sup>이다 (U=0.321 V, I=0.498 mA, A=112 cm<sup>2</sup>). 이 전력 생산율로 운전한 48시간 경과 후에 식 Wh = f(U)It로 계산하여 나타난 전기생산량은 686 mWh/m<sup>2</sup>이었다. 여기서 Wh는 와트아워, f(U)는 방전 중 전압변화, I는 방전전류, t는 시간이다.

### 3.3. 체류시간에 따른 유기물질 제거효율

미생물 연료전지를 포함한 대부분의 생물반응조에서 수리학적 체류시간은 미생물에 의한 유기물의 분해율에 영향을 미치는 중요한 운전인자이다. 본 연구에서 사용한 상향류식 미생물 연료전지에 대하여 양극과 음극의 간격을 5 cm로 유지하면서 미생물 연료전지 시스템의 성능에 대한 체류시간의 영향을 0.25일에서 5일의 범위에서 평가하였다.

Table 3은 체류시간의 변화에 따른 pH와 COD 제거효율과 전력생산율을 나타내고 있다. 체류시간 0.25일의 경우 pH는 전류의 통과유무(정전류 방전 전후)에 따라 큰 변화가 없었으며 COD 제거효율은 방전 후 40.1%이었다. 체류시간 0.5일, 1일과 5일에서 방전 후 COD 제거효율은 각각 50.6%, 68.8%와 85.1%이었다.

COD 제거효율은 유입수의 유량을 증가시켜 체류시간을 0.25, 0.5, 1일 및 5일로 변화시켰을 때 Table 3을 기반으로 그린 Fig. 13에서도 보이는 바와 같이 낮은 HRT에서는 크게 상승하다가 1일 이상에서는 증가가 둔화되어 포화되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 체류시간이 증가할수록 유기물질의 제거효율이 증가하는 생물학적 반응조의 처리 효율과 대동소이하였다.

또한 Fig. 14는 용적부하율에 따른 COD 제거효율을 나타내고 있는데 용적부하율이 증가할수록 COD 제거효율이

Table 3. COD removal efficiency and electric power generation vs. HRT of the continuous MFC

	HRT (day)			
	0.25	0.5	1	5
Seeding sludge dose, mL	50	50	50	50
Glucose, mL, 1 M (raw)	6	6	6	6
pH (Influent)	7	7	7	7
pH (before discharge)	7.08	7.13	6.85	6.77
pH (after discharge)	7.21	7.28	6.96	6.83
COD (Influent), mg/L	768	735	752	766
COD (before discharge), mg/L	563	492	509	478
COD (after discharge), mg/L	460	362	235	114
COD removal efficiency, %	40.1	50.6	68.8	85.1
COD removal mass, g/d	1.705	0.970	0.672	0.176
Organic volumetric loading rate, kgCOD/m <sup>3</sup> /d	3.07	1.47	0.752	0.153
Electric power generation, mW/m <sup>2</sup>	10.72	11.83	14.05	5.01
Electric power generation per CODrm., mW/m <sup>2</sup> /gCODrm	6.27	12.2	20.8	28.5

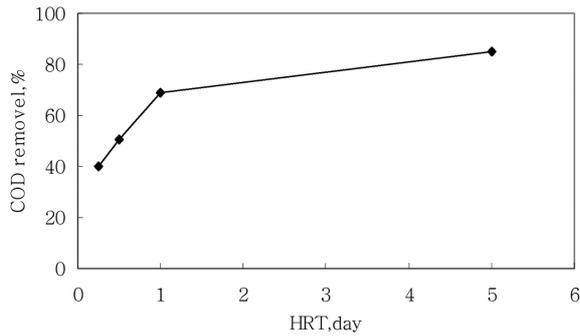


Fig. 13. COD removal efficiency vs. HRT of the continuous MFC.

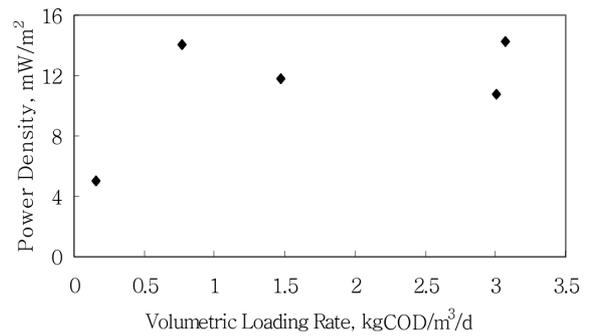


Fig. 16. Electric power generation vs. volumetric loading rate of the continuous MFC.

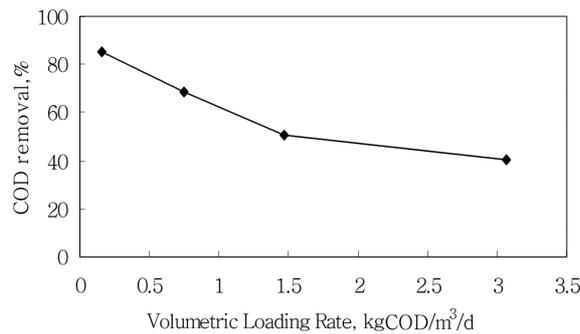


Fig. 14. COD removal efficiency vs. the volumetric loading rate of the continuous MFC.

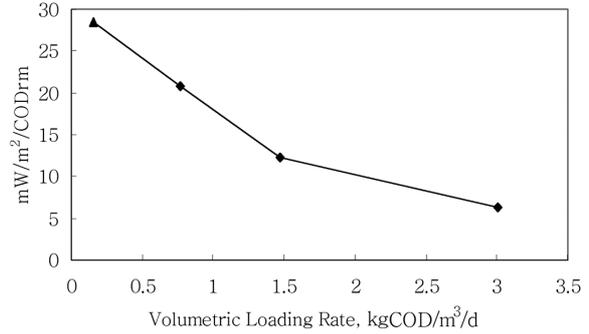


Fig. 17. Electric power generation per CODrm vs. volumetric loading rate of the continuous MFC.

감소하는 경향은 나타나고 있다. 1 kg COD/m<sup>3</sup>/d 부하율 이하에서 운전한 경우에 약 50% 이상의 COD 제거효율을 얻을 수 있음을 보여준다.

### 3.4. 체류시간에 따른 전력생산율

Table 3을 가지고 HRT에 따른 COD 제거량 당 전력 생산율을 고려해 보면 Fig. 15와 같은 결과를 얻을 수 있다. HRT 1일에서 COD 제거량 당 전력 생산율 약 20.8 mW/m<sup>2</sup>/CODrm 정도임에 비해 HRT 0.25일에서는 약 6.3정도 나타나 HRT 1일인 경우가 0.25일인 경우에 비해 약 3배 이상으로 높게 나타났으나 HRT가 증가할수록 계속 증가하지 않고 HRT 1일 이상에서는 포화되는 경향을 보였다.

Fig. 16은 연속식 연료전지에서 용적부하율에 따른 전력 생산율을 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 유기물질 부하

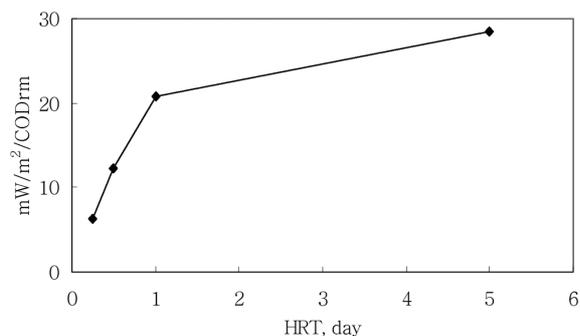


Fig. 15. Electric power generation per CODrm vs. HRT of the continuous MFC.

율이 증가해도 전력생산율은 큰 차이가 없음을 보여준다. 본 그림에서 유입농도가 다르더라도 유기물질 부하율이 유사한 경우에 약간만 차이가 나타난 것으로 보아 유기물질 부하율 및 HRT에 따른 전력생산율은 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

연속식 연료전지의 용적부하율에 따른 COD 제거량 당 전력생산율은 Fig. 17에 나타내고 있다. COD 제거량 당 전력생산율은 유기물질 부하율이 증가할수록 감소하였으며 1 kg COD/m<sup>3</sup>/d 이하에서 약 18.1 mW/m<sup>2</sup>/g CODrm 이상을 가질 수 있음을 보여준다.

Table 4는 연속식 연료전지를 사용한 본 연구와 다른 연구자들의 연구 결과를 비교해 본 것이다. 기존 연구결과가 많지 않기 때문에 본 연구의 조건과 비슷한 조건의 기타 연구를 찾는 것에 어려움이 있었지만 반응조 형태, HRT, 유입수 COD의 조건이 본 연구와 다르더라도 나와 있는 수치를 서로 비교하는 것도 의미가 있다고 본다. 기 발표된 연속식 연료전지의 경우 최대 전력생산율은 He 등(2005)의 170 mW/m<sup>2</sup>이었다(Table 4 참조). 따라서 본 연구에 사용한 연속식 연료전지로부터 얻은 전력생산율은 그들에 의하여 연구된 같은 상류식 미생물 연료전지의 약 1/5 정도를 얻었다. 이 값은 전류-전압 곡선으로부터 얻은 것이기 때문에 전극의 비표면적 등에서 He 등(2005)의 반응조 조건이 우수했던 것으로 보여진다. 그들은 또한 본 연구에서는 69% 정도의 COD 제거효율을 얻은 데 비하여 90%를 얻었다. 이는 본 연구의 방전시간이 짧았기 때문인 것으로 사료된다. 정확한 비교가 되기 위해서는 같은 조건의 방전시

**Table 4.** Comparison between the results published by the researchers

	This study	Min and Logan (2004)	Song et al. (2005)	He et al. (2005)	Liu et al. (2004)
Reactor type	Upflow	Flat plate	Dual chamber	Upflow	Single chamber
HRT, hour	24	4	16.5	24	3-33
Influent COD, mg/L	750	1,000	1,389	1,000	50-220
COD removal efficiency, %	68.8	79	73.8	90	80
Electric power, mW/m <sup>2</sup>	14.05 (operation) 35 (max. from I-V curve)	43 (max.)	4.77 (max.)	170 (max.)	26 (max.)

간과 방전 전류밀도 및 방전 전압을 사용해야 한다. 연속식 미생물 연료전지의 COD 처리효율과 전력생산율을 획기적으로 높이기 위해서는 여러 가지 인자의 개선이 필요하겠지만 특히 전극의 비표면적을 크게 높이는 것이 급선무일 것이다. 그런 방향으로 차기 연구는 진행될 것이다.

#### 4. 결론

- 1) 회분식 연료전지에서 전류-전압 곡선은 개시전위(Onset Potential)와 0 전위 사이의 전압이 전기에너지의 자동 생산한 전압범위가 됨을 보여주었으며 이 전압 영역에서 글루코스와 같은 유기물이 산화처리가 되었다. 전류와 전압의 곱인 전력생산율 곡선에 의하면 초기 COD 486 mg/L에서 극대 전력생산율이 30 mW/m<sup>2</sup>인 최대를 얻었으며 전류는 75 mA/m<sup>2</sup>를 나타냈다.
- 2) 초기 COD 423 mg/L의 회분식 연료전지는 60 mA/m<sup>2</sup>의 정전류로 방전을 시킨 결과 약 22 시간 동안 전지는 에너지 생산이 지속되다가 유기물의 고갈로 급격히 전압이 떨어져 성능이 중단됨을 보여주었으며, 총 전기에너지 생산은 18.0 Wh이었다. 방전실험 중 pH 변화는 매우 낮아 처음에 6.53에서 6.20으로 떨어지다가 다시 상승하여 6.47 정도에서 안정화가 일어났으며, COD 처리효율은 72%를 나타냈다.
- 3) 연속식 미생물 연료전지에서 체류시간이 증가할수록 COD 제거효율은 증가하는 경향이였으며, 거의 극대 값에 이르는 체류시간 1일(유기물질 부하율 0.75 kgCOD/m<sup>3</sup>/d)에서 COD 제거효율은 68.8%, 전력생산율은 14 mW/m<sup>2</sup>, COD 제거당 전력생산율은 20.8 mW/m<sup>2</sup>/g CODrm를 얻었다.
- 4) 연속식 미생물 연료전지에서 COD 제거량당 전력생산율은 체류시간이 증가할수록 증가하고, 유기물질부하율이 증가할수록 감소하였으며, 유기물질부하율이 1 kgCOD/m<sup>3</sup>/d 이하에서 약 18.1 mW/m<sup>2</sup>/g CODrm 이상을 얻을 수 있었다.

#### 사 사

본 연구는 대전환경기술개발센터의 2007년도 연구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- 송영채, 구엔홍풍간, 유규선, 이송근(2005). 미생물 연료전지를 이용한 창의적 에너지 생산 하폐수처리시스템 개발. 한국학술진흥재단.
- 송영채, Nguyen, H. P. K., 채경진, 유규선, 이송근(2006). 미생물 연료전지의 성능에 대한 부유미생물과 기질 결핍의 영향. *춘계학술연구발표회 논문집*, 대한환경공학회, pp. 1627-1633.
- 채규정, 최미진, 박우신, Ajai, F. F., 김성민, 박희등, 강문선, 김인수(2007). 미생물 연료전지(MFCs)의 양이온 교환막을 통한 물질이동. *춘계공동학술대회 초록집*, 대한환경공학회, pp. 154-156.
- APHA, AWWA and WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>th</sup> Ed., Washington D.C. USA.
- Chang, I. S., Jang, J. K., Gil, G. C., Kim, M., Kim, H. J., Cho, B. W., and Kim, B. H. (2004). Continuous Determination of Biochemical Oxygen Demand Using a Microbial Fuel Cell Type Biosensor. *Biosens. Bioelectron.*, **19**, pp. 607-613.
- Du, Z., Li, H., and Gu, T. (2007). A State of the Art Review on Microbial Fuel Cells: A Promising Technology for Wastewater Treatment and Bioenergy. *Biotechnology Advances*, **25**, pp. 464-482.
- He, Z., Minteer, S. D., and Angenent, L. T. (2005). Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environ. Sci. Technol.*, **39**(14), pp. 5262-5267.
- Liu, H. and Logan, B. E. (2004). Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(14), pp. 4040-4046.
- Liu, H., Ramnarayanan, R., and Logan, B. E. (2004). Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 2281-2285.
- Min, B. and Logan, B. E. (2004). Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(21), pp. 5809-5814.
- Oh, S. E. and Logan, B. E. (2005). Hydrogen and Electricity Production from a Food Processing Wastewater Using Fermentation and Microbial Fuel Cell Technologies. *Waste Research*, **39**, pp. 4673-4682.
- Oh, S., Min, B., and Logan, B. E. (2004). Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cell. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 4900-4904.