

MFC의 금속 및 탄소전극에 의한 전기생산 특성과 오염저감 효과

권성현¹⁾ · 송형진 · 이은미 · 조대철* · 이인형

순천향대학교 에너지환경공학과, ¹⁾경상대학교 해양환경공학과(해양산업연구소)
(2010년 3월 3일 접수; 2010년 6월 3일 수정; 2010년 7월 16일 채택)

Electricity Generation and De-contamination Effect for Characteristic Electrode Material in a Microbial Fuel Cell System Using Bay Sediment

Sung Hyun Kwon¹⁾, Hyung Jin Song, Eun Mi Lee, Daechul Cho*, In Hyoung Rhee

Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

¹⁾*Department of Marine Environmental Engineering/Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
Tongyeong 650-160, Korea*

(Manuscript received 3 March, 2010; revised 3 June, 2010; accepted 16 July, 2010)

Abstract

Sediment works as a resource for electric cells. This paper was designed in order to verify how sediment cells work with anodic material such as metal and carbon fiber. As known quite well, sediment under sea, rivers or streams provides a furnished environment for generating electrons via some electron transfer mechanism within specific microbial population or corrosive oxidation on the metal surfaces in the presence of oxygen or water molecules. We experimented with one type of sediment cell using different anodic material so as to attain prolonged, maximum electric power. Iron, Zinc, aluminum, copper, zinc/copper, and graphite felt were tested for anodes. Also, combined type of anodes-metal embedded in the graphite fiber matrix-was experimented for better performances. The results show that the combined type of anodes exhibited sustainable electricity production for ca. 600 h with max. 0.57 W/m² Al/Graphite. Meanwhile, graphite-only electrodes produced max. 0.11 W/m² along with quite stationary electric output, and for a zinc electrode, in which the electricity generated was not stable with time, therefore resulting in relatively sharp drop in that after 100 h or so, the maximum power density was 0.64 W/m². It was observed that the corrosive reaction rates in the metal electrodes might be varied, so that strength and stability in the electric performances(voltage and current density) could be affected by them. In addition to that, COD(chemical oxygen demand) of the sediment of the cell system was reduced by 17.5~36.7% in 600 h, which implied that the organic matter in the sediment would be partially converted into non-COD substances, that is, would suggest a way for decontamination of the aged, anaerobic sediment as well. The pH reduction for all electrodes could be a sign of organic acid production due to complicated chemical changes in the sediment.

Key Words : Sediment cell, Anodic material, Metal, Graphite felt, Electricity, COD reduction

*Corresponding author : Daechul Cho, Department of Energy
& Environmental Engineering, Soonchunhyang University,
Asan 336-745, Korea

Phone: +82-41-530-1341
Email: daechul@sch.ac.kr

1. 서 론

화석 에너지 자원의 고갈, 지구 온난화와 환경오염의 심화로 말미암아 에너지 이용 효율의 혁신적 향상과 아울러 공해 문제도 해결할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다. 이러한 세계적인 추세에 따라 신 에너지 기술로서 기대를 모으고 있는 연료전지분야는 가장 주목 받는 대체에너지 기술 중의 하나로 대체 에너지 수요에 가능성이 있는 일종의 전기화학 장치이다(Choo 등, 2006).

한편, 수소, 메탄올 등의 인위적인 연료를 사용하는 기존의 연료전지와는 달리 자연의 다양한 유기성 자원을 이용하는 미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)는 바이오 에너지의 한 분야로서 많은 관심과 함께 하수 슬러지, 산업 폐수 등 에너지 함량이 높은 유기성 폐수를 원료로 사용하는 연구로 이어졌다(Du 등, 2007). 즉 유기물 분해에 의한 BOD 또는 COD의 감소와 함께(Liu 등, 2004; 노 등, 2006) 그 에너지의 일부가 전기적 에너지로 전환되는 것으로서 수년 전만 하여도 미생물연료전지의 전력 발생량은 0.1 W/m^2 내외에 불과했으나, 전력을 증진시킬 수 있는 인자들이 활발히 연구되면서 그 성능은 급속히 개선되고 있다(Oh 등, 2004).

최근에 Lovley 등(1991)은 해저의 광범위한 유기성 퇴적토를 연료로 활용한 퇴적토전지(sediment cell)의 신·재생 에너지 측면에서의 잠재성을 제시하였다. 퇴적토전지는 폐기되거나 매장자원으로부터 에너지를 생산하는 동시에 환경정화적인 이차적 특성을 지녀 실용화 가능성이 거론되고 있다.

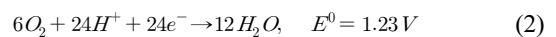
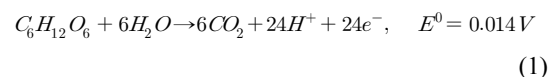
미생물 또는 퇴적토에 의해 생성된 전자의 전달 성능을 향상시키기 위해서 전극재료의 연구 필요성은 지대하다. Schroder 등(2003)은 산화전극에 백금 촉매를 사용하여 성능향상을 도모하였으나 비용적인 측면에서 실용화가 어렵다. 금속전극 재료를 선택하면 필연적으로 부식반응이 동반된다. 19세기 말에 철과 알루미늄 등을 전극재료로 하는 음용수용 정수 시스템과 여러 가지 폐수에 전기를 공급하여 전극반응을 통해 폐수처리가 시도된 전기화학적 방법에 의한 수처리 공법이 수행되었듯이(Logan과 Regan, 2006) 해양 퇴적토를 이용한 퇴적토 전지에서 금속전극의 사용은

용액 내의 부유물질 및 용해성 유·무기물과 반응하여 불용성 침전물로 제거되거나 오염물이 흡착된 floc과 전해반응 시 발생하는 O_2 , H_2 와 같은 기체와 접촉하여 퇴적토 상부로 부상처리 되어 퇴적토의 정화작용도 가능하게 한다.

이 논문에서는 기존의 미생물연료전지에서 많이 활용되는 graphite felt 전극과 고속 산화반응을 일으키는 금속전극을 결합한 복합전극을 이용하여 퇴적토전지 시스템을 구성하였다. 전지시스템으로부터 실용적 수준의 전력이 생산될 수 있는지 검토하였으며 아울러 퇴적토의 오염저감효과도 고찰하였다.

2. 이론적 배경

미생물연료전지는 일반적으로 산화전극부(anode chamber) 내부에 있는 전기활성세균이 연료로 주입된 유기물을 분해하여 전자와 수소이온을 생성함으로써 작동한다. 아래 식 (1)과 (2)에서 보여주는 바와 같이 세균들에 의해 유기물이 분해될 때 수소이온과 전자가 생성되며, 이 수소이온은 양성자 교환막을 통하여 환원전극부(cathode chamber)로 이동한다. 또한 세균들에 의해 생성된 전자는 전극을 통해 외부 서킷으로 이동하여 환원전극부로 이동한다. 이러한 전자의 흐름이 전기에너지를 발생시킨다. 포도당을 연료로 이용할 경우 산화전극(식 (1))과 환원전극(식 (2))에서의 반응은 다음과 같다(Robin 등, 1993).

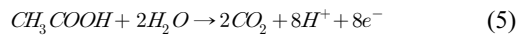
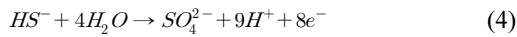


일반적으로 미생물연료전지에 사용되는 전극 물질로 graphite felt와 같은 탄소재료의 전극이 쓰이고 있다. 탄소전극은 Table 1에서와 같이 전도율이 비교적 낮으나 전극 표면적이 넓고 미생물과 친화적 특성 때문에 전극 재료로 널리 쓰이고 있다.

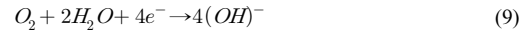
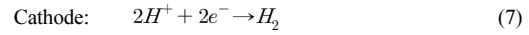
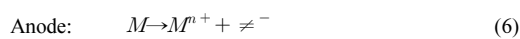
Table 1. Electrical conductivity of various electrode materials

Electrode Material	Electrical Conductivity (S/m)
Iron	1.03×10^7
Brass	1.50×10^7
Zinc	1.67×10^7
Copper	5.80×10^7
Graphite felt	0.87~2.78
Graphite	7.00×10^4
Aluminum	3.66×10^7
Silver	6.14×10^7
Carbon	3.7×10^{-1}
Platinum	9.26×10^6
Gold	4.4×10^7
Nickel	1.39×10^7

퇴적토전지에서는 산화전극부의 퇴적토가 전기 활성을 띤 다양한 미생물뿐만 아니라 전자 주체로 작용할 수 있는 다양한 화합물이 동시에 공존함으로써 (Tender 등, 2002) 산화작용이 발생하는 적절한 조건에서라면 전기를 발생시킬 수 있다. 산화전극에 사용되는 염분 퇴적토나 연안 퇴적토에서는 다음 식 (3)~(5)의 산화반응이 가능하다(Lovley, 2006).



부식이란 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것을 말한다. 금속이 부식되기 위해서는 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 형성되어야 하며, 이 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(corrosion cell)라 한다. 식 (6)~(9)은 일반적인 부식전지에서의 화학반응을 나타낸 것이다(Liu와 Logan, 2004).



식 (6)은 산화전극 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이며, 식 (7)~(9)은 환원전극 반응으로서 산화전극 반응에 의해 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 부식전지는 미생물연료전지와는 달리 환원전극에서의 반응은 환경에 따라 다양한 반응이 일어난다. 대표적인 환원 반응으로 식 (7), (8)은 pH 5 이하의 산성용액에서 용존산소 용해 정도에 따른 수소가스와 물 생성 반응이며, 식 (9)은 pH 6이상의 용액에서의 환원 반응이다. 이런 금속의 부식반응을 퇴적토전지에 적용할 경우, 산화전극부에 탄소전극 외 부식반응이 가능한 금속전극을 이용한다면 해양 퇴적토의 다양한 유기물질 또는 수분과의 산화반응을 통해 부차적인 전자를 얻을 수 있다.

3. 재료 및 방법

3.1. 퇴적물 시료 채취

충남 아산시 인주면 부근 삽교호에서 퇴적토 시료를 채취하였다. 삽교호 간석지의 수심에 따라 세 위치, a(0.5 m), b(1 m), c(2 m)를 선정하여 표면에서 시료를 채취하였다. 시료는 만조에서 간조로 바뀌는 시점에 수심이 깊은 지역에서 채취하였고 채취한 시료는 4°C에 보관하고 실험 전 상온에 충분히 노출시킨 후 사용하였다.

3.2. 전극 및 전지 구성

퇴적토전지 실험에 사용된 시스템은 산화전극부와 환원전극부가 고상(퇴적토)과 액상(해수)으로 각각 자연 분리되는 1실형으로 그 구성은 다음과 같다(Fig. 1). 본 실험에 사용된 퇴적토전지의 반응기는 Pyrex 재질의 500 mL 부피의 비커를 사용하였다. 산화전극부의 총 부피는 250 mL이며, 먼저 100 mL의 수저 퇴적물을 충전 한 뒤 토층 위에 제작한 전극을 설치하고 나머지 150 mL의 퇴적물을 적층 하였다. 환원전극부는 수중을 띄우지 않는 인공해수를 peristaltic pump

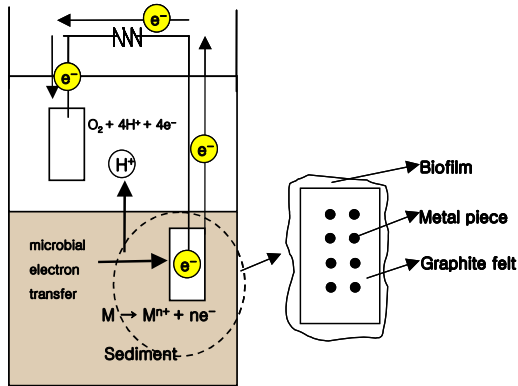


Fig. 1. Schematic diagram of sediment cells used in this experiments and Metal/Carbon electrodes. Sediment 250 mL was filled up in anode chamber.

(Model Perimax 12, SPETEC, Germany)를 이용하여 200 mL 채워 넣고 1시간가량 퇴적토 부유물이 안정화되기까지 정치한 후, 환원전극을 용액 중간부에 위치시켰다.

산화전극은 단일재질전극으로 Redpoint(Korea)에서 구입한 철, 황동, 알루미늄, 아연, 구리판의 금속전극(5×2×0.5 cm³)과 탄소섬유조직으로 연결된 다공성 구조의 graphite felt(5×2×0.5 cm³, GF series, Electro-synthesis, Amherst, NY, USA)를 탄소전극으로 사용하였다. 또한 graphite felt의 다공성 표면에 금속을 잘게 잘라 각 탄소전극 당 0.2, 0.4, 0.6 g 씩 집적하여 복합전극을 제작하였다. 환원전극으로는 carbon cloth(5×2 cm², SCCG-5N, Seal, Italy)를 사용하였다. 각 전극의 전선은 직경 3P의 백금선과 전도성 에폭시 접착제(Circuitworks, USA)를 사용하여 연결하였으며, 10 Ω의 외부저항을 연결하여 폐회로를 구성하였다.

3.3. 퇴적토 성상분석

삼교호에서 채취한 퇴적토의 유기물 함량(해저 퇴적물 강열감량시험법)(배와 오, 2002), pH (Orion Star, Thermo, USA), COD (HS-COD-MR, Humas Co., Korea)를 분석하였다. 퇴적물 강열감량시험법에 따라 유기물 함량은 젖은 시료를 오븐에 65°C로 완전히 건조시킨 후 곱게 분마하여 230메쉬(0.063 mm)체를 통과시킨 후 시료 5 g을 도가니에 담고 오븐에 550°

C로 2시간동안 가열, 냉각 후 전후무게로 계산하였다. 퇴적토의 평균 유기물 함량과 수분, 잔류 고형물의 비율을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Ternary analysis of sediment

	Water	Organic compound	Fixed solids
Content (%)	33.3±2.1	14.6±1.3	52.1±3.5

3.4. 전기발생 분석

생성되는 양극의 전압과 전류를 측정하기 위해 실험이 진행되는 동안 외부 컴퓨터에 연결된 Digital Multi-Meter(model 34970A, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 폐회로 상태에서의 전압(V)과 전류(I)를 1시간 단위로 분석하였다. 겸용 pH/ORP meter(Orion Star, Thermo, U.S.A)를 이용하여 양 전극의 pH 및 ORP를 측정하였다. 전력(P) 및 전력 밀도(ρ)는 다음의 식 (10), (11)을 사용하여 계산하였다. 여기서 A는 산화전극의 표면적이다.

$$P = I \times V \quad (10)$$

$$\rho = \frac{P}{A} \quad (11)$$

실측저항은 다음의 식 (12) 또는 (13)을 사용하여 계산하였다.

$$R_T = R_{OX} + R_{EL} + R_{SET} \quad (12)$$

$$R_T = R_{BAC} + R_{EL} + R_{SET} \quad (13)$$

R_T는 퇴적토 전지에 관여된 모든 저항의 합이고, R_{OX}는 금속 표면에 부식반응으로 인한 산화 막의 저항 값, R_{EL}은 전극 자체 저항, R_{SET}는 고정저항이다. 한편, graphite felt를 양극에 사용한 경우는 R_{OX} 대신 R_{BAC}을 사용하여 퇴적토 내 존재하는 미생물(특히 매개체 없는 전자전달체계를 가진)에 의한 가상적 전기저항을 나타내었다.

한편, 탄소 및 복합전극의 단면은 SEM(Model

CX-100S, COXEM, Korea)을 사용하여 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 퇴적토에 따른 전기발생 및 퇴적토변화

수심에 따른 퇴적토의 화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. 그 중 c지역이 초기 COD 2416 mg/L로 가장 높았고(Table 2), pH 범위는 7.7~7.9로 약알칼리성이었으며 ORP는 약 70 mV였다.

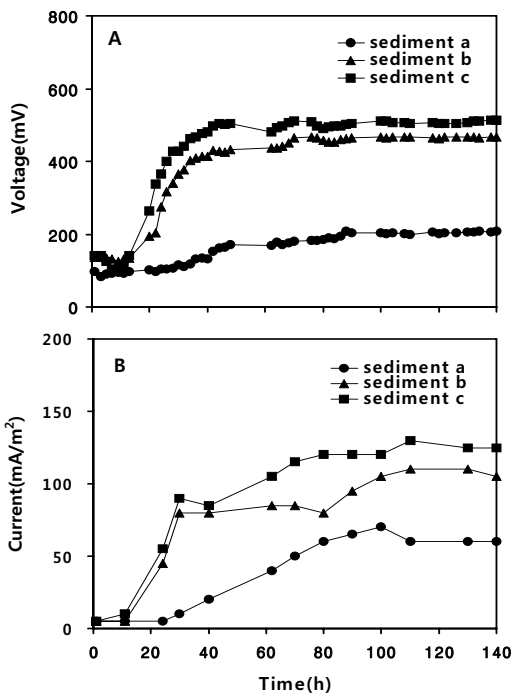


Fig. 2. Voltage (A) and current density (B) from sediment cells with different sediment (10 Ω).

산화전극으로 graphite felt전극을 사용한 실험 결과 수심이 깊은 지역의 퇴적토일수록 전압과 전류가 높은 경향을 보였으며(Fig. 2), 퇴적토 초기 COD와 전압, 전류밀도가 상관성이 높다고 판단된다(Table 3). 이후 퇴적토전지의 실험에 사용된 시료는 가장 수심이 깊은 지역의 퇴적토 c로 통일하였다.

Table 3. Voltage and current changes with COD (10 Ω of an external resistor)

Sediment	COD ₀ (mg/L)	Voltage (mV)	Current density (mA/m ²)
a	2361	208	60
b	2407	467	105
c	2416	514	125

4.2. 금속전극의 전기발생 및 퇴적토 변화

산화전극부에 금속전극을 설치했을 때 72시간동안 각 전극의 전기발생결과를 Fig. 3에 나타내었다. 비교 대상으로 동일한 단면적의 graphite felt전극을 동시에 운전하였다.

모든 금속 전극은 운전 시작 시 약 700 mV의 높은 전압과 1 mA 이상의 전류를 발생시키지만 72시간 동안 전압, 전류 값이 급속히 소진됨을 알 수 있다. 즉, 퇴적토전지에서 금속전극 중 최대전력밀도는 Al전극으로 488 mW/m²로 나타나(Table 4) graphite felt전극보다는 약 11배 높은 값이었지만, 비교적 안정된 전기발생을 보인 탄소전극과는 달리 시간이 경과할수록 전기발생 효율이 감소하는 경향을 보였다.

Table 4. Production of maximum power density and current density from various metal electrodes (10 Ω)

Electrode	Maximum power density (mW/m ²)	Maximum current density (mA/m ²)
Al	488	655
Zn	424	635
Fe	436	605
Cu	387	610
Zn/Cu	298	440
Graphite felt	44	90

금속전극의 경우 장시간 퇴적토와의 복잡한 부식 반응으로 인해 안정한 전기 발생이 어려운 것으로 보인다. 그 이유는 금속의 부식속도에 영향을 미치는 수저 퇴적물의 pH와 용존산소의 영향으로 전극 주위에 산화막으로 인한 전극저항이 형성되기 때문이다(강, 2008).

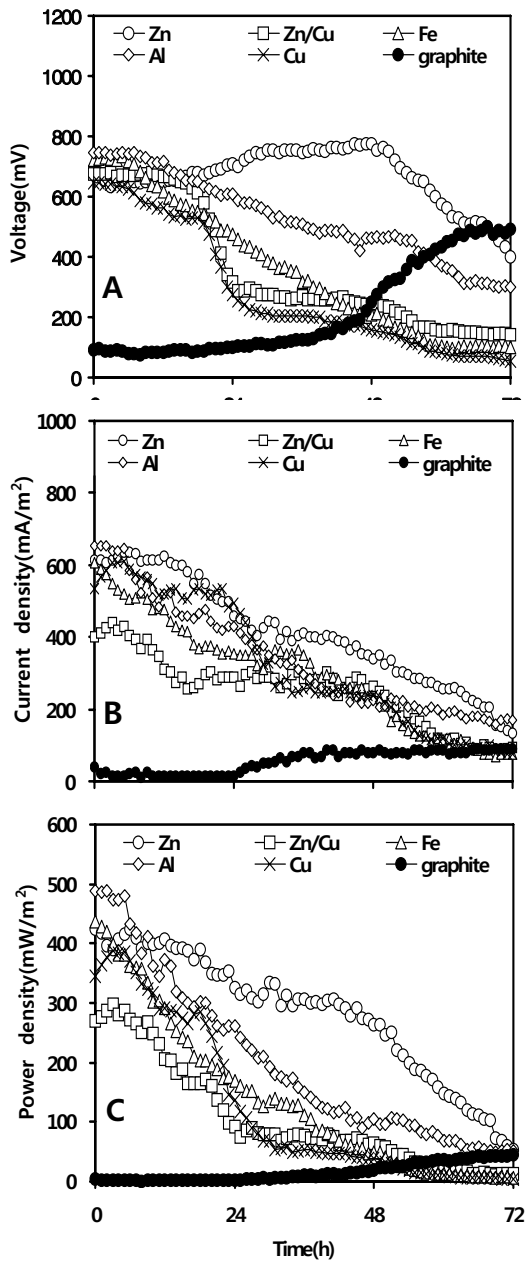


Fig. 3. Effect of various metal electrodes on the performance of the sediment cells (10 Ω): Voltage (A); Current density (B); Power density (C).

Table 5. Standard reduction potential for metal

Reaction	Standard potential, E ⁰ (V)
Al ³⁺ +2e ⁻ =Al	-1.662
Zn ²⁺ +2e ⁻ =Zn	-0.762
Fe ²⁺ +2e ⁻ =Fe	-0.447
Cu ²⁺ +2e ⁻ =Cu	+0.342

이론적인 금속의 산화력은 Al > Zn > Fe > Cu 순으로 Fig. 3의 전압, 전류발생 크기와 일치하는 모습을 보였다. 즉, 금속전극에 의한 전기발생 특성이 금속의 이온화 경향 및 표준 환원 전위와 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다(Table 5 참조)(Jones, 1996).

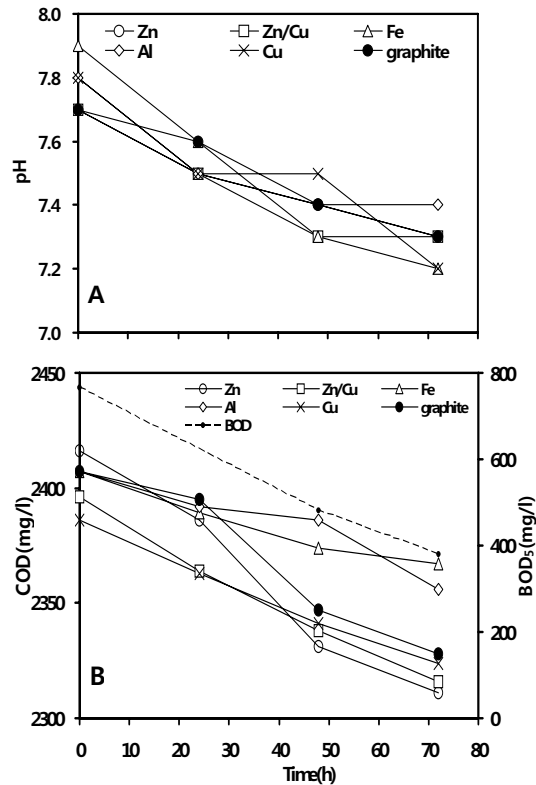


Fig. 4. pH (A) and COD(or BOD₅) (B) changes over time in sediment cells using various metal electrodes.

Fig. 4는 전기발생에 따른 퇴적토의 변화를 나타낸 것이다. 전지가 운전되는 동안 퇴적토의 pH값은 평균 7.8에서 7.3 수준으로 감소하였으며 COD변화량은 Zn전극의 경우 4.3%의 제거율을 보였으며 Fe전극이 가장 낮은 1.7% 정도였다. Zn전극에서 BOD는 767 mg/L에서 3일후 381 mg/L로 크게 감소하여 60%의 제거율을 보인 바, 퇴적토 중 유기물 비율이 15~16% 정도로 작기 때문에 COD에 비해 상대적으로 제거율이 컸다. COD나 BOD가 감소하며 pH가 떨어지는 전형적인 모습은 전기발생에 따른 net 산화반응이 촉발한 미생물 또는 유·무기물 간의 복합적 화학작용이라 추론되며 향후 분석적인 연구가 더 필요할 것이다.

4.3. 복합전극의 전기발생

Al-graphite felt, Zn-graphite felt, Cu-graphite felt 3종류의 복합전극을 사용한 퇴적토전지의 전기발생을 graphite felt 전극과 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 복합전극은 알루미늄과 아연, 구리금속조각을 graphite felt 내 매트릭스에 Fig. 1처럼 집적한 전극으로서 금속전극에 비해 초기에는 전압 및 전류가 낮게 측정되었지만 장시간(600 h)에 걸쳐 비교적 높은 전압과 전류가 유지되고 있음을 알 수 있다. Al-graphite felt 전극의 경우 420 mV와 316 mA/m²로 출발하였고, Zn-graphite felt 전극의 경우는 초기 343 mV 및 156 mA/m²를 보였다. 예상대로 Cu-graphite felt 전극이 복합전극 중 가장 낮은 효율을 보였다.

복합전극에서의 전기발생 특이점은 순수 금속전극과 달리 전압과 전류의 전개가 비교적 완만하게 증가하며 처음 3~4일간의 등락기를 지나면 상당히 안정적인 패턴을 보인다는 것이다. 가능한 이유로는 graphite felt 매트릭스에 갇힌 금속파편이 수분 또는 산화제와 충분히 접촉하기까지 일종의 확산 또는 반응지체를 나타내기 때문으로 보인다.

Al-graphite felt 전극의 최대 전압, 최대 전류밀도는 각각 1066 mV, 624 mA/m²였으며, 최대 571 mW/m²의 전력밀도를 보였다. Zn-graphite felt 전극의 경우 900 mV, 426 mA/m²의 최대 전압, 전류밀도를 기록하였으며 358 mW/m²의 전력밀도를 보였다(Table 6).

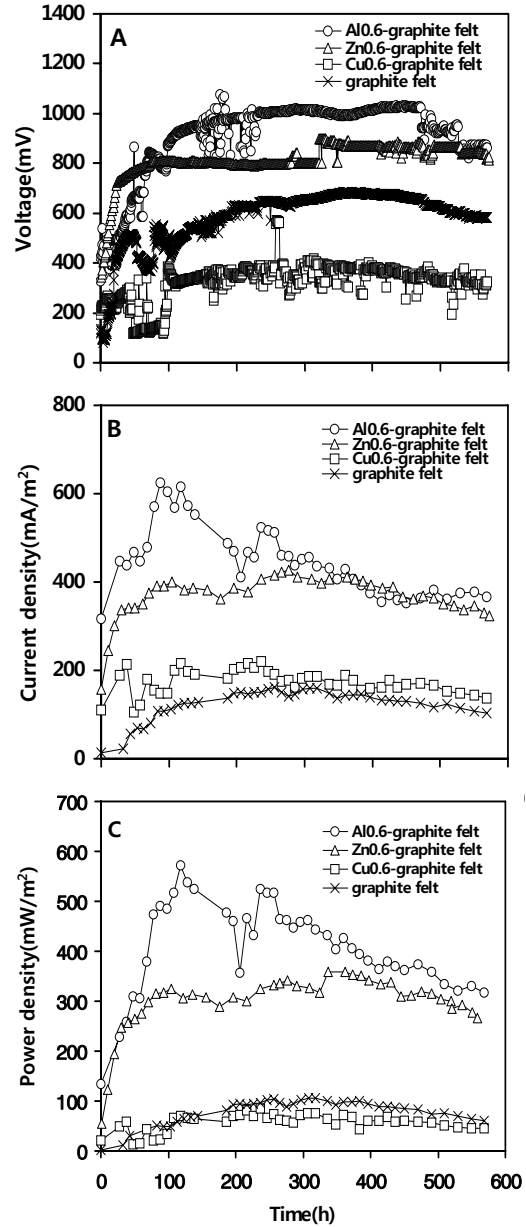


Fig. 5. Effect of metal-graphite electrodes on the performance of the sediment cells (10 Ω): Voltage (A); Current density (B); Power density (C).

Table 6. Maximum power densities for each electrode

Electrode	Maximum power density (mW/m ²)		
	Metal 0.2 g	Metal 0.4 g	Metal 0.6 g
Al-C	194	493	571
Zn-C	202	293	358
Cu-C	102	186	81
Graphite felt	105		

4.4. 탄소전극과 복합전극의 전기저항 고찰

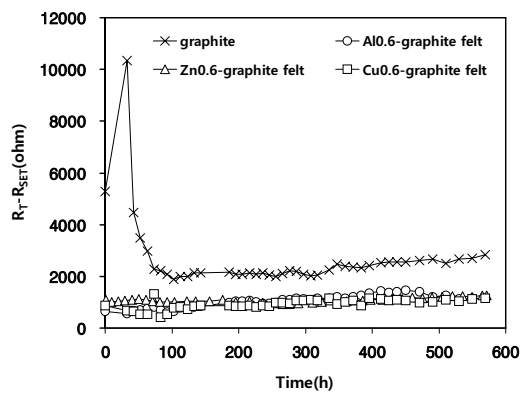


Fig. 6. Total resistance changes in sediment cells with metal-graphite felt electrodes.

Fig. 6은 V-I 실험 데이터로부터 전체저항을 도출한 다음 외부 고정저항을 제외하여 내부저항을 도출한 것이다. 금속-탄소 복합전극을 사용한 경우 전체저항은 초기부터 실험을 마칠 때까지 1000~1200 Ω을 유지한 반면 탄소전극만을 사용한 경우 초기 50시간에 내부저항이 매우 높았으며(실험 초기 미생물이 환경에 적응하며 전극에 얇은 막으로 부착되는 과도기로 생각됨) 100여 시간 후에는 2000~3000 Ω 정도로 안정화되었다. 즉, SEM 사진(Fig. 9)에서 확인되듯이 전기화학적 활성미생물(Electrochemically Active Bacteria: EAB)이 전극에 생물막을 안정적으로 생성시키는 것으로 판단된다.

4.5. 단위금속 면적당 전류밀도

Fig. 7은 Zn-graphite felt 전극의 금속 면적당 전류밀도를 도출한 것이다. Graphite felt에 각각 0.2, 0.4,

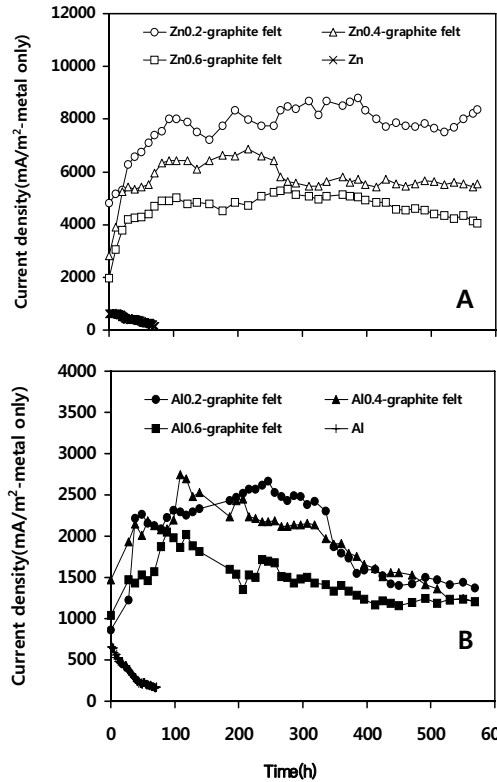


Fig. 7. Current densities per metal surface area for Zn-graphite felt electrode (A) and Al-graphite felt electrode (B) cells.

0.6 g의 아연을 집적한 복합전극에서는 금속의 면적이 작을수록 높은 전류밀도를 보였고, 알루미늄을 집적한 복합전극에서도 같은 결과가 나타났다. 즉, 복합전극 제조과정에서 금속의 무게에 비례하여 면적이 늘어난다는 가정 하에 전류의 배가를 기대한 것과 다른 결과를 보였다. 이것은 금속의 면적이 커지면 금속의 산화반응이 빠르게 일어나지만 동시에 금속의 부식으로 인한 산화막 형성도 빠르게 진행되어 금속의 단위 면적당 전류밀도를 낮추는 것으로 판단된다. 금속으로 인한 화학반응은 2종류로 나타나는데 첫째는 용액 중으로 이온화 경향이 강한 금속분자의 산화이탈 즉, M^{nt} 이온화와 수분 등 산화제에 의한 금속표면의 부식(산화피막 형성)이다. 본 퇴적토 산화전극부에서는 부식반응을 촉진하는 산화성 H₂O, 용존 O₂가 준

재하며 더욱이 해수에 폭넓게 존재하는 Cl^- , HS^- 와 같은 산화성이 강한 유·무기물질이 공존하여 금속표면이 증가할수록 다발적인 국소부식반응이 빠르게 진행될 수 있다고 사료된다.

4.6. 퇴적토의 pH 및 COD 변화

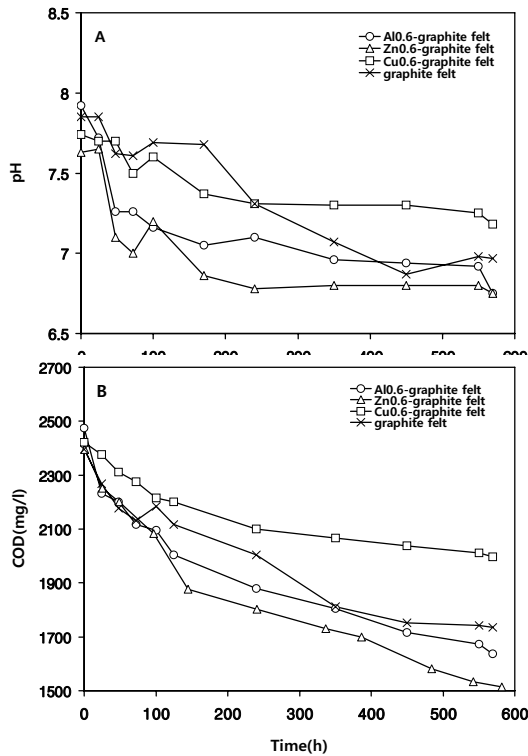


Fig. 8. Trend of pH (A), COD (B) changes in sediment cells using metal-graphite felt electrodes.

복합전극의 퇴적토전지 pH 및 COD변화를 Fig. 8에 나타내었다. 초기 산화전극 주변 퇴적물의 pH는 7.7~7.9로 측정되었으며 600시간이 지난 후 최종 pH는 평균 7로 감소하였다. 최대 pH 감소는 Al(0.6 g)-graphite felt 전극에서 $-1.17(7.92 \rightarrow 6.75)$ 이었다. pH 감소의 원인은 전극 주변의 퇴적토 유기물이 복잡한 화학반응에 의해 분해되는 과정에서 산성 물질이 생성된 것으로 보인다. pH 감소가 퇴적토 내 유기물의 분해를 상징한다면 그 직접적 영향은 COD 감소로 나타날 것이다. COD의 변화량은 전극별로 감소율의 편

차가 컸는데 예를 들면, Zn(0.6 g)-graphite felt 전극의 경우 36.7%의 제거율을 보였으며 Cu(0.6 g)-graphite felt 전극의 경우 17.5%의 최저 COD 제거율을 나타내었다. 반면 graphite felt 전극의 경우 27.5%의 상당히 높은 COD 제거율을 보였는데 이는 퇴적토 내 EAB에 의한 생화학적 유기물분해와 상관된다. 결론적으로 복합전극을 사용하여 발전량을 크게 할 경우 COD와 같은 오염지표를 동시에 비례하여 낮출 수 있는 효과가 있음을 알 수 있었다(Table 7).

Table 7. COD reduction during cell operation

Electrode	COD ₀ (mg/L)	COD _f (mg/L)	Reduction (%)
Al-C	2473	1636	33.8
Zn-C	2394	1515	36.7
Cu-C	2422	1998	17.5
Graphite felt	2396	1735	27.5

4.7. 전극에 생성된 생물막 관찰

Fig. 9는 탄소 및 복합전극 단면의 SEM 사진이다.

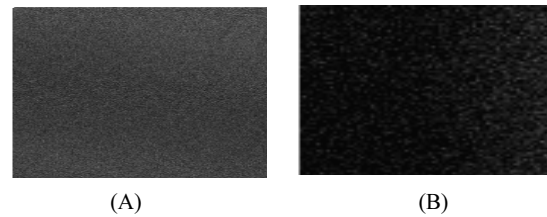


Fig. 9. SEM image of an electrode cross section: (A), graphite felt electrode; (B), metal(Zn,0.6 g)-graphite felt electrode.

(A)의 매끈한 자연 graphite felt 단면과 달리 운전 후 복합전극 (B) 표면에는 미생물 형태가 국소적으로 발견되었고, 이 사실로 미루어 미량의 금속 사용은 전극 표면에 생물막 형성을 방해하지 않음을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 연구는 퇴적토전지에서 여러 전극에 따른 전기발생특성을 고찰한 것이며 결론은 다음과 같이 요약된다.

1) 삼교호 수저 퇴적토는 수심이 깊은 지역일수록 유기물 함량이 높으며, 퇴적토전지의 전기발생과 연관성이 있다고 보여 진다. 2) 탄소전극과 복합전극을 사용한 퇴적토전지는 약 100시간 후 안정적인 전위차를 보였고 600시간 동안 지속적인 전기발전을 유지하였다. 한편 금속전극은 운전 시작과 동시에 높은 전압과 전류를 발생하지만 전극의 급격한 부식반응으로 인한 전극주변 산화막에 의해 지속적인 전기발전이 불가능하였다. 3) 각 퇴적토전지의 최대전력밀도는 탄소전극을 사용했을 시 105 mW/m^2 , 금속전극의 경우 Zn전극을 사용했을 시 635 mW/m^2 , 복합전극의 경우 Al(0.6g)-graphite felt전극을 사용했을 시 571 mW/m^2 을 나타냈다. 4) 단위 금속면적당 전류밀도를 비교해보면 금속 무게가 적을수록 전류밀도가 높아졌고, 면적이 증가할수록 그 수치가 낮아졌는데 복합적인 금속 표면에서의 부식반응속도가 매우 높음을 반증하였다. 5) 퇴적토의 pH, COD는 시간이 경과할수록 감소하는 특징을 보였으며, 600시간 동안 운전한 경우 탄소전극은 27.5%, Zn(0.6g)-graphite felt전극은 33.8%의 COD감소를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 강병중, 2008, 천연해수환경 중 강판에 클래딩한 스테인리스강 박판의 부식 방식 특성, 석사학위논문, 한국해양대학교.
- 노정빈, 황용우, 배재호, 문진영, 2006, 미생물연료전지를 이용한 유기산으로부터 전기생산 특성, 상하수도학회지, 20(2), 225-234.
- 배재근, 오종민 편저, 2002, 토양오염 측정분석, 신평문화사, 59.
- Choo, Y. F., Lee, J. Y., Chang, I. S., Kim, B. H., 2006, Bacterial communities in microbial fuel cells enriched with high concentrations of glucose and glutamate, Microbiol. Biotechnol., 16(9), 1481-1484.
- Du, Z., Li, H., Gu T., 2007, A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, Biotechnol. Adv., 25, 464-482.
- Jones, D. A., 1996, Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., Prentice Hall, N.Y., 55-64.
- Liu, H., Ramnarayanan, R., Logan, B. E., 2004, Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell, Environ. Sci. Technol., 38(7), 2281-2285.
- Liu, H., 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, 4040-4046.
- Logan, B. E., Regan, J. M., 2006, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, Trend in Microbiology, 14(12), 512-518.
- Lovley, D. R., 1991, Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, Microbiol. Rev., 55, 259-287.
- Lovley, D. R., 2006, Microbial energizers: Fuel cell that keep on going, Microbe., 1(7), 323-329.
- Oh, S. J., Min, B. K., Logan, B. E., 2004, Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells, Environ. Sci. Technol., 38, 4900-4904.
- Robin, M., Allen, H., Peter, B., 1993, Microbial fuel cells-Electricity production from carbohydrates, Biochem. Biotechnol., 39, 27-40.
- Schroder, U., Niessen, J., Scholz, F., 2003, A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude, Ang. Chem., 115(25), 2986-2989.
- Tender, L. M., Reimers, C. E., Stecher, H. A., Holmes, D. E., Bond, D. R., Lowy, D. L., Pilobello, K., Fertig, S. J., Lovley, D. R., 2002, Harnessing microbial power generation on the seafloor, Nat. Biotechnol., 20, 821-825.