

해양 퇴적토전지의 발전 특성에 대한 연구

이은미 · 권성현¹⁾ · 이인형 · 박병기 · 조대철*

순천향대학교 에너지환경공학과, ¹⁾경상대학교 해양환경공학과(해양산업연구소)
(2011년 3월 2일 접수; 2011년 3월 25일 수정; 2011년 4월 9일 채택)

A Study on Electricity Generation of Marine Sediment Cells

Eunmi Lee, Sung-Hyun Kwon¹⁾, In Hyoung Rhee, Byunggi Park, Daechul Cho*

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

¹⁾Department of Marine Environmental Engineering/Institute of Marine Industry

Gyeongsang National University, Tongyong 650-160, Korea

(Manuscript received 2 March, 2011; revised 25 March, 2011; accepted 9 April, 2011)

Abstract

Sediment cell is renewable energy which produces electric energy using immanent ingredients or reducing power of marine sediment as natural resources. Also the cell has an advantage that environmental pollution can be reduced through conversion of organic and inorganic contaminants into inert matter with generation of the energy. In this paper, we compared characteristics of electricity generation of the two different sediment cells, and investigated the regeneration effect of the sediment cells with manipulation of the sediment such as mixing and re-positioning. The results showed that 14.1 W/m² of power was obtained with the aluminum electrode, and the mixing of the sediment could increase the power by 4 W/m² compared to the control. Also, mixing the sediment has kept electricity for 4 weeks at a relatively constant level, which implied 'fuel regeneration effect'. Meanwhile, the sediment cell was proved to be effective in reduction of COD, which was up to 28.6%.

Key Words : Sediment cell, Marine sediment, Metal electrode, Regeneration through sediment renewal, COD reduction

1. 서론

최근 신재생에너지 및 에너지 절감에 대한 관심이 크게 부상함에 따라 태양, 침전물 및 폐수로부터 에너지를 생산하는 기술이 각광받고 있다. 이러한 에너지원은 일반적인 전지를 대체하는 기회요인으로 작용하고 있으며 전력 공급원으로서 지속성을 가지고 있다. 해양 퇴적물은 표면이 해수와 닿아있는 특별한 태양

이다. 아주 고운 입자들로 구성된 퇴적토가 전기 활성을 띤 다양한 미생물뿐 아니라 전자 공여체로 작용할 수 있는 다양한 화합물이 동시에 공존한다. 산화작용이 발생하는 적절한 조건에서라면 전자의 발생이 가능하여 이 또한 전극에 전달, 전류 흐름을 발생시킬 수 있다(Reimers 등, 2001; Bond 등, 2002; Tender 등, 2002). 해양 퇴적물에서의 부식은 전기화학적이고 생물학적인 환경적 요소가 중요한 영향을 미친다(Duan 등, 2005; Wang 등, 2005). 전기화학적인 요소에는 온도, 태양 입자 크기, 전기저항, 염도, 용존산소, pH 등이 있고, 생물학적인 요소에는 sulfate-reducing bacteria(SRB)에 의한 혐기성미생물의 대사가 대표적

*Corresponding author : Daechul Cho, Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea
Phone: +82-41-530-1341
E-mail: daechul@sch.ac.kr

이다(Zhang 등, 2000; Wang 등, 2005). 해양 퇴적물은 표면에 황갈색의 산화층, 산화-환원 불연속층, 어두운 회색의 환원층으로 이루어져있으며 깊이가 깊어 질수록 무산소 환경(Nealson, 2010)으로 해수와 전위차가 증가하며 부식성이 증가한다. 퇴적토전지는 해양자원인 해양 퇴적물과 해수를 자연 그대로 사용할 수 있고, 전기생산과 더불어 환경정화에까지 응용영역이 확대될 수 있다. 퇴적토전지는 산화전극부의 산화전극이 전극 자체와 주변 퇴적토의 영향으로 산화반응이 일어나 방출된 전자가 외부 서킷을 통해 환원전극부로 이동하면 전류가 흐르게 된다. 이때 산화전극부에서 생성된 수소이온이 환원전극부로 이동하여 전자수용체인 산소와 결합하여 최종적으로 물이나 수산화이온이 생성된다(Reimers 등, 2001; Bond 등, 2002; Tender 등, 2002; Kim 등, 2002; Liu와 Logan, 2004; Logan과 Regan, 2006). Lovley 등(2002)은 해저의 광범위한 유기성 퇴적토를 연료로 활용한 퇴적토전지에서 퇴적토 내의 혐기성 미생물을 이용하여 실험실규모에서 20~100 mA/m²의 전류밀도를 얻은 바 있다. 본 연구팀은 이전 연구에서 전도성이 높은 금속 전극과 내구성이 좋은 graphite felt를 복합적으로 이용하여 최대 571 mW/m²의 전력밀도를 얻은 바 있다(Song 등, 2010).

본 연구에서는 전극의 재료로서 전도율 및 이온화 경향이 높은 금속을 사용하고, 산화전극부에 해안 퇴적토를 사용하여 퇴적토전지를 구성하였다. 특성이 다른 퇴적토를 사용한 퇴적토전지의 전기 생산 특성과 금속 전극의 주변의 퇴적토가 전기를 생산하면서 산화력이 시간에 따라 감소하는 현상을 방지하고자 퇴적토를 주기적으로 혼합하거나 전극을 이동시켜 퇴적토의 내부 에너지 재생효과를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 해양 퇴적물 채취 및 성분분석

퇴적토 전지(Sediment Cell)에서 사용되는 해양 퇴적물은 충남의 삼교호 국민관광지(36°53' 17.93"N, 126°49' 29.91"W) 해안에서 채취하였다. 퇴적토 채취 시간은 만조에서 간조로 바뀌어 퇴적토가 완전히 노출될 때로 하였고, 서로 채취 시기와 위치가 다른 A,

B 지점에서 채취하였다. 퇴적토 채취 시 표면의 연갈색 층 아래의 회색의 퇴적토를 채취하였으며, 하상이 고운 입자형태의 특징을 띠었다. 삼성분 분석결과, 수분 30-35%, 유기물 13-15%, 고형성분이 50-53%를 차지하여 매우 유사한 성상이었다. 다만, 산화환원전위(ORP)값은 시료 A가 62 mV, 시료 B가 73 mV로 11 mV 차이가 있었으며 pH도 A, B가 각각 7.7과 7.6으로 약간 상이하였다. 채취한 시료는 사용 전 4°C에 보관하였다.

2.2. 퇴적토전지 구성

본 실험에 사용된 퇴적토전지는 250 mL Pyrex 재질의 비커로 산화전극부의 부피는 150 mL이며, 환원전극부의 부피는 100 mL가 되도록 하였다. 본 실험에 사용된 퇴적토 전지는 양성자 교환막 없이 수층에 용해되지 않는 퇴적물의 특성을 이용하여 산화전극부와 환원전극부로 상·하 분리된 가장 기본적인 형태이다(Fig.1 참조). 산화전극부는 약 50 mL의 해안 퇴적물을 채워 넣고 전극을 퇴적물 중앙에 삽입한 다음 다시 100 mL의 해안 퇴적물을 채워 넣었으며, 환원전극부는 인공 해수(2%)를 100 mL 채워 넣고 증발되는 수분을 매일 보충함으로써 항상 일정량이 유지되도록 하여 전지를 구성하였다. 산화전극의 탄소전극과 환원전극은 탄소섬유조직으로 연결되어 제작된 다공성의 graphite felt (GF series, Electrosynthesis, Amherst, NY, USA)를 사용하였고, 금속전극은 구리, 알루미늄, 아연, 황동전극(Redpoint, Korea)을 사용하였다. 산화전극과 환원전극은 각각 백금선으로 연결하고 외부

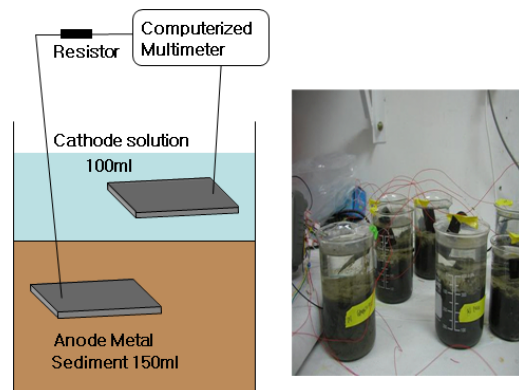


Fig. 1. Drawing and photo of the sediment cell.

Table 1. Electrical conductivity of anodic material

Conductor	Conductivity(S/m)
Copper	5.80×10^7
Aluminum	3.82×10^7
Zinc	1.67×10^7
Brass	1.50×10^7
Graphite felt	0.87 ~ 2.78

고정저항(2 Ω)을 연결하여 폐회로 상태를 유지하였고 상온에서 실험하였다. 각 전극의 전기전도도를 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적토 특성에 따른 전기 생산

퇴적토전지에 사용된 퇴적토 A와 B의 ORP 및 pH 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 모두 ORP가 시간에 따라 감소하였고 A와 B의 격차는 40시간 이후 약 50 mV로 벌어졌다. ORP가 계에서 전자를 내놓는 경향성을 대변한다고 할 때 퇴적토 A는 상대적으로 전자를 쉽게 방출하여 기전력을 높일 수 있다(비록 두 시

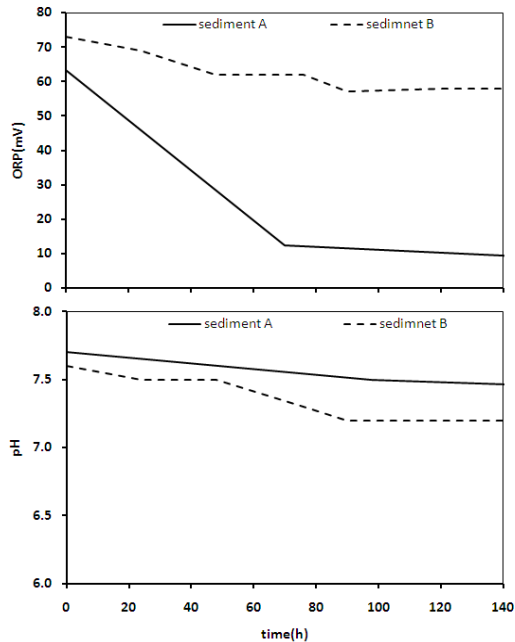


Fig. 2. Change of ORP(top) and pH(bottom) of sediments A and B.

료 모두 양(positive)의 값이지만 전지를 구성했을 때 환원극(cathode)인 해수의 ORP가 300 mV를 상회하는 것을 고려할 때 ‘전자공여’의 입장이다). 즉, 퇴적토 A를 산화극(anode)으로 사용했을 때 생산되는 전기에너지의 강도와 수명이 상대적으로 높아질 수 있음을 기대하게 된다.

퇴적토 A와 B의 초기 수소이온농도(pH)는 7.6-7.8로 약알칼리를 띄고 있었으며 시간에 따라 pH가 약간 감소하였다. 퇴적토 A는 7.7에서 7.48로, B는 7.6에서 7.2로 감소하여 보다 중성에 가까웠다.

두 퇴적토에서의 전기 생산을 비교하기 위해 200시간 동안 전지를 운전한 결과를 Fig. 3-Fig. 5에 나타내었다.

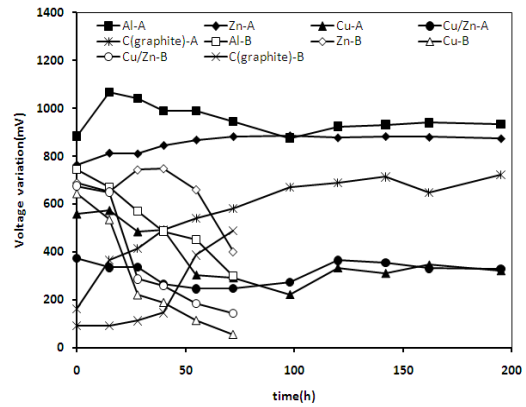


Fig. 3. Voltage variation for different anodic material in the sediment cell. Letters A and B stand for sediments A and B, respectively.

전압의 경우 전체적으로 어떤 금속전극을 사용한 경우에도 퇴적토 A의 경우가 B보다 높고, 안정하며 수명도 길었다. 앞서 언급한 상위 ORP 값이 절대적으로 전지의 성능을 결정하는 것은 아니지만 산화극의 상태(state)가 상대적으로 우월한 위치에 있음을 암시한다. 그러나 ORP가 낮을수록 금속입장에서는 부식성이 커지는 단점도 존재한다(Jung 등, 2010). 또한 퇴적토 A는 pH가 상대적으로 중성보다는 알칼리쪽으로 편향되어 금속표면에 작용할 수 있는 화학적 부식, 즉 산화피막 생성을 저해한다(김 등, 1988). 또한 전압세기는 산화극 금속의 이온화세기와 대체로 일치하는

경향을 보였다. 이온화세기 상위에 위치한 알루미늄과 아연의 경우 지속적으로 800 mV의 전압을 유지하였다. 전류의 경우, 전압이 일정할 때 내부저항이 크게 변동하지 않으면 전압과 비슷한 패턴을 띠게 되는데, 역시 퇴적토 A를 사용하였을 때 전반적으로 높았으며 특히 Al전극 사용 시 최대 14.2 A/m²의 전류밀도로 퇴적토 B의 경우보다 약 20배 높았다. Cu 전극의 경우 40시간 이후 급격히 감소하였는데 이는 구리전극 표면에 부식성 산화피막 형성이 광범위하고 빠르기 때문이며, 그에 비해 알루미늄의 전극은 160시간 동안 10 A/m² 이상의 전류밀도를 유지하는 것을 보아 공기중 미량의 산소 때문에 자연적으로 얇게 형성된 국지적 산화피막이 알루미늄 표면에서 전자를 생성하는 전기화학적 반응을 크게 억제하지 않거나, Al, Zn 등의 산화피막이 퇴적토와 전기화학적으로 비교적 안정하게 용해되기 때문으로 사료된다(Rousseau 등, 2009).

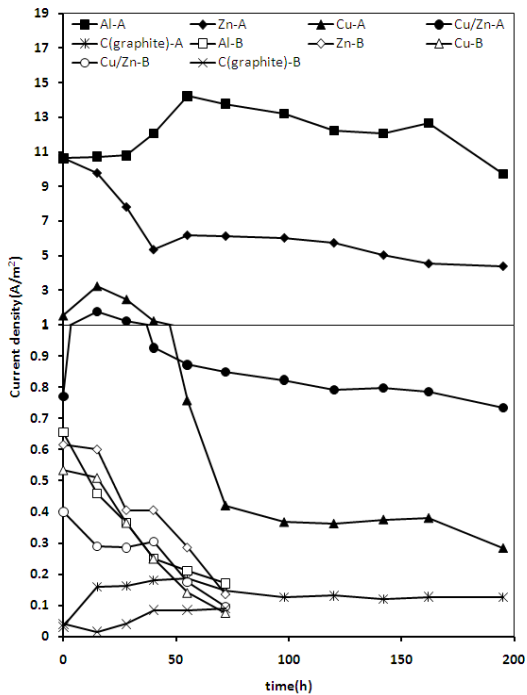


Fig. 4. Current density for different anodic material in the sediment cell. Letters A and B stand for sediments A and B, respectively.

전력밀도도 금속의 이온화세기와 비례하였으며 퇴적토 A와 Al전극을 사용하였을 때 최대 14.1 W/m²의 전력밀도로 퇴적토 B를 사용하였을 때보다 약 28배 높았다. 또한 전체적으로 퇴적토 A를 사용하였을 때 전력이 길게 유지되었다. Cu/Zn 합금전극의 경우는 전기화학적 반응성이 큰 아연이 구리의 부식을 억제하는 효과를 보여 전류가 비교적 오랜 시간 유지되는 것으로 볼 수 있다.

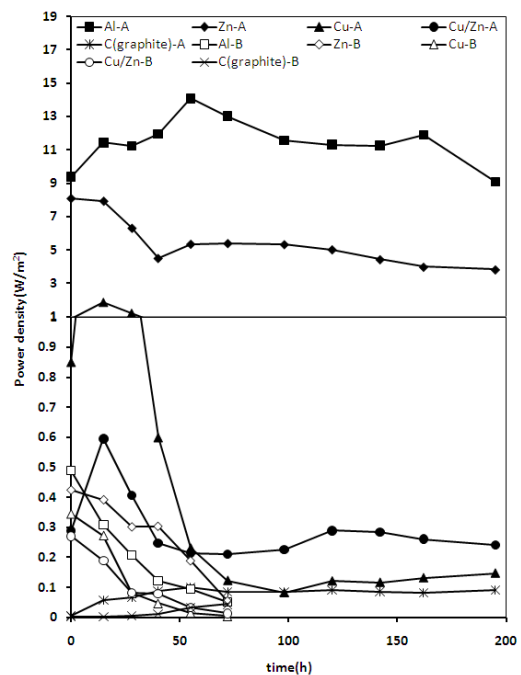


Fig. 5. Power density for different anodic material in the sediment cell. Letters A and B stand for sediments A and B, respectively.

Fig. 6에서 각각의 퇴적토전지의 단위면적당 전류 밀도와 전압의 상관관계를 보면 퇴적토 B를 사용했을 때 전지의 전체저항(그래프의 기울기)이 커 전지효율을 감소시킴을 알 수 있다. 전지의 전체적 저항, 특히 내부저항은 수많은 인자, 예를 들어 수소이온 분극, 물리적 이온 물질전달 지체, 전극주변의 전자공여체의 부족, 전극과의 거리 등의 함수이다. 퇴적토 A가 이들 인자의 영향에 있어서 퇴적토 B보다 우월한 상태인 것은 분명하나 추후 연구를 통해 주 결정인자를 추출

해야 할 것으로 보인다. 두 퇴적토전지에 대해 최대 전압, 전류밀도, 전력밀도 값을 Table 2에 나타내었다.

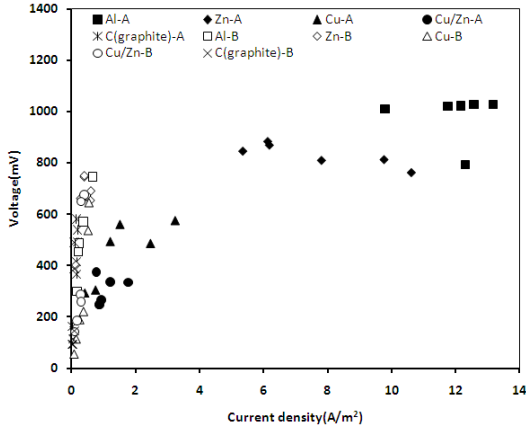


Fig. 6. Relationship between voltage and current density for different electrode material. A and B denote type of sediment.

Table 2. Maximum values for different anodic material in the sediment cell

Sedi-ment	Electrode	Max. V (mV)	Max. C. D (mA/m ²)	Max. P. D (mW/m ²)
A	Al	1066	14225	14085.1
	Zn	886	10627	8102.0
	Cu	559	3250	1866.8
	Cu/Zn	374	1774	595.1
	Graphite felt	723	187	100.9
B	Al	746	655	488.6
	Zn	749	615	424.3
	Cu	645	535	345.0
	Cu/Zn	676	400	270.4
	Graphite felt	490	90	44.1

3.2. 전극 주변의 퇴적토 특성 재생

전극 주변의 퇴적토가 전기를 생산하면서 산화력이 감소하는 현상을 보완하고자 퇴적토를 혼합해 주거나 전극을 이동시켜 약 4주간 운전한 결과를 Fig. 7-Fig. 9에 나타내었다. 혼합방식은 질소 분위기에서 전체 퇴적토를 2-3분에 걸쳐 유리봉으로 고루 섞는다. 전극의 이동은 단순히 전극을 뽑아 새 위치로 옮겼다. 전압의 경우 세 가지 전지에서 비슷한 경향의 전압을 얻을 수 있었지만 전극 주변의 퇴적토에 아무 변화를

주지 않은 경우 약 350시간부터 전압이 서서히 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 초기 100시간까지의 전압은 불안정하였으며 100시간 전에 퇴적토를 혼합하거나 전극을 이동시켰을 때 전류의 특별한 변동은 없었다.

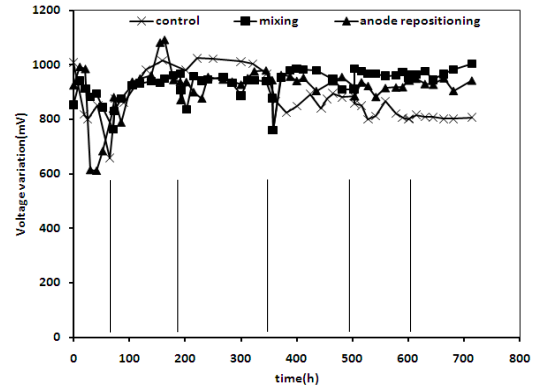


Fig. 7. Voltage variation of regeneration of sediment in the vicinity of anode(allows indicate mixing of sediment or anode repositioning).

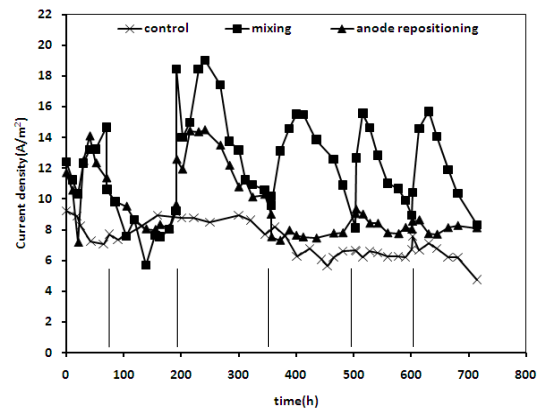


Fig. 8. Current density of regeneration of sediment in the vicinity of anode(allows indicate mixing of sediment or anode repositioning).

이 후 전압이 안정되고 전압이 900 mV 이상 유지 되었을 때 최대 20 A/m²의 전류밀도를 얻었다. 퇴적토를 혼합하거나 전극을 이동시켰을 때 전류가 다시 증가하는 ‘연료주입 효과’가 나타났다. 이 결과는 전극 주변의 퇴적토에 변동을 주지 않았을 때보다 약 2 배 높은 값인데 전극이 산화할 때 전극 주변의 퇴적토

가 원래의 퇴적토로 재생되면 전극 표면과의 산화반응이 복구되어 활발해지는 것으로 보인다. 단위면적당 전력밀도 역시 초기 전압과 전류의 영향으로 불안정한 값을 보이다가 약 190시간부터 퇴적토를 혼합하거나 전극을 이동시켰을 때 전력이 다시 증가하였고 최대 18 W/m^2 의 전력밀도를 보였다. 또한 4주 이상 전력이 유지되었다. Fig. 9에서 A와 B는 각각 2회(duplicate) 실험한 그래프를 나타내며, 실험에 따라 퇴적토의 시간차, 온도차 등 비조절성 환경요인으로 인한 차이가 발견되었으나 경향성은 유사하였다.

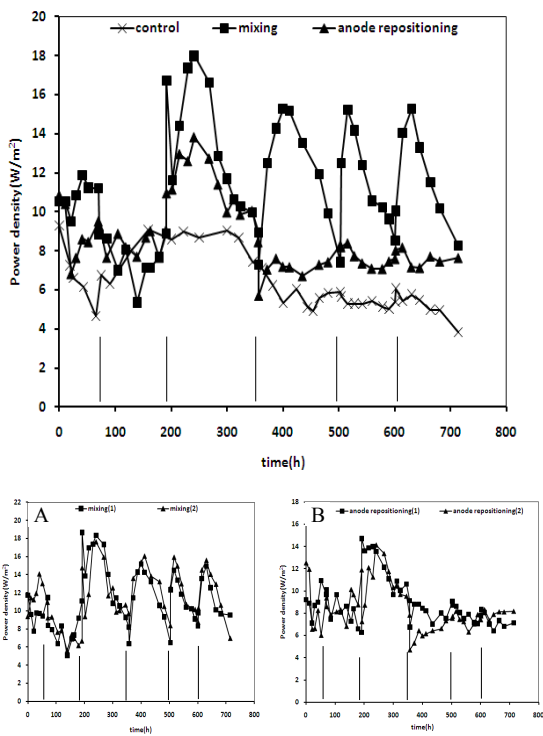


Fig. 9. Power density of regeneration of sediment in the vicinity of anode(allows indicate mixing of sediment or anode repositioning). A: duplicated experiments of mixing of sediment, B: duplicated experiments of anode repositioning.

3.3. 환경오염지표 저감

다양한 전극을 이용하여 퇴적토전지를 약 8일 동안 운전한 결과 퇴적토의 COD변화를 Table 3에 나타내었다. 단위면적당 전류밀도 및 전력밀도가 클수록

COD제거율이 높았고 Al전극을 사용하였을 때 최대 28.6%의 제거효율을 보였다. 개방성 전기회로(open circuit)로 구성된 전지의 퇴적토(대조구)에서의 자연감소율은 3.8%였다. 이것은 전극의 종류에 따라 전기발생이 다르고 유·무기물질의 전환에 영향을 끼칠 수 있다는 것으로 사료되며, 큰 비표면적으로 미생물막 형성도 고려되는 graphite felt의 경우에는 낮은 전력밀도에도 불구하고 미생물의 유기물 분해작용에 의거, COD 제거율은 23.3%로 일부 금속전극(황동, 구리)보다 높게 측정되었다.

Table 3. Reduction of COD of the sediment cell for different anodic material

	$C_0(\text{mg/L})$	$C_t(\text{mg/L})$	Reduction(%)
Al	3378	2412	28.6
Zn	3381	2429	28.2
Cu	3373	2758	18.2
Cu/Zn	3371	2934	13.0
C(graphite felt)	3379	2591	23.3
Control	3382	3254	3.8

4. 결론

본 연구는 천연자원인 해양 퇴적물의 내재 성분 및 환원력을 이용하여 전기에너지를 생산하며 더불어 환경오염지표를 저감하는 퇴적토전지에 대한 것으로서 두 다른 특성의 퇴적토를 이용하여 전기 생산 특성을 비교하고 전극 주변의 퇴적토를 재생하여 그 효과를 조사하였다. ORP가 낮고 약알칼리 상태의 퇴적토에, Al전극으로 전지를 운전한 경우 최대 14.1 W/m^2 의 최대전력밀도를 얻었고 아울러 다른 금속보다 장시간 전력이 유지됨을 발견하였다. Al 전극은 높은 이온화 경향(고 전기화학 반응성), 극부적 산화박막피막형성, 실험조건에서의 피막의 용해 가능성 측면에서 우수하였다. 또한 전기를 생산하는 동안 전극 주변 퇴적토의 내재 성분 및 에너지를 복원하는 의미로 퇴적토를 적절히 혼합해준 결과 최대 18 W/m^2 의 전력밀도를 얻었으며 4주 이상 지속되었다. 더불어 퇴적토전지에서 전극과 퇴적토 사이에서 유기물질 및 무기물질의 전환과 동시에 혐기성세균의 대사활동에 의한 금속염의 환원으로 최대 28.6%의 COD 제거효과가 나타나 환경오염지표 저감에도 효과적임을 입증하였다.

참 고 문 헌

- Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., Lovley, D. R., 2002, Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediment, *Science*, 295, 483-485.
- Duan, J., Xiang, B., Wang, X., Huang, S. M., Hou, B., 2005, Production of marine sediment corrosion by fuzzy clustering analysis, *Mat. Corr.*, 56(7), 485-488.
- Jung, S. S., Jeon, K. S., Kim, N. Y., Kim, Y. S., Cho, C. H., 2010, Proposition of internal deduction values of thickness of steel pipe, *Kor. Geotech. Soc.*
- Kim, M. S., 1988, Corrosion and evaluation of metals, *J. Corros. Sci.*, 17, 182-187.
- Kim, H. J., Park, H. S., Hyun, M. S., Chang, I. S., Kim, M. A., Kim, B. H., 2002, A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*, *Enzym. Microb. Technol.*, 30, 145-152.
- Kwon, S. H., Song, H. J., Lee, E. M., Cho, D., Rhee, I. H., 2010, Electricity Generation and Decontamination Effect for Characteristic Electrode Material in a Microbial Fuel Cell System Using Bay Sediment, *J. Environ. Sci.*, 19(8), 951-960.
- 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 Microbiol.*, 14(12), 512-518.
- Nealson, K. H., 2010, Sediment reactions defy dogma, *Nature*, 463, 1033-1034.
- Reimers, C. E., Tender, L. M., Fertig, S. J., Wang, W., 2001, Harvesting energy from the marine sediment-water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 35(1), 192-195.
- Rousseau, C., Baraud, F., Leleyter, L., Gil, O., 2009, Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination, *J. Haz. Mat.*, 167, 953-958.
- Tender, L. M., Reimers, C. E., Stecher, H. A., Holmes, D. E., Bond, D. R., Lowy, D. A., Pilobello, K., Fertig, S. J., Lovley, D. R., 2002, Harnessing microbially generated power on the seafloor, *Nat. Biotechnol.*, 20, 821-825.
- Wang, X., Duan, J., Li, Y., Zhang, J., Ma, S., Hou, B., 2005, Corrosion of steel structures in sea-bed sediment, *Bull. Mat. Sci.*, 28(2), 81-85.
- Zhang, J., Hou, B., Liu, Y., 2000, Effect of Sulfate Reducing Bacteria on Galvanic Action of A₃ Steel in Sea Mud, *Oceanol. limnol. Sinica*, 31(4), 452-458.