

스텐철사를 전극으로 이용하는 미생물연료전지의 전류 발생 Current Generation from Microbial Fuel Cell Using Stainless Steel Wire as Anode Electrode

장재경[†] · 김경민 · 변성아 · 유영선 · 장인섭* · 강연구 · 김영화

Jae Kyung Jang[†] · Kyung Min Kim · SungAh Byun · Young Sun Ryou

In Seop Chang* · Young Koo Kang · Young Hwa Kim

국립농업과학원 농업공학부 에너지환경공학과 · *광주과학기술원 환경공학과

Energy and Environmental Division, National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration

*Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

(Received October 20, 2014; Revised November 7, 2014; Accepted November 17, 2014)

Abstract : Anode electrode in a microbial fuel cell (MFC) should transfer the receiving electron as well as provide large surface area that can be immobilized microorganisms. Microorganisms' population is one of important factors to improve the current generation and to treat the livestock wastewater by biological treatment. These studies were attempted to investigate if stainless-steel wire skein (SSWS) could be used as anode electrode replacement a graphite felt electrode in microbial fuel cell. For these studies, pretreated livestock wastewater was used diluted to 500 mg/L as COD before use. At this time, the current showed a little difference of about 5% when using each of a SSW and graphite felt (control). There was no significant difference in the current value. The organic removal rate in the microbial fuel cells used graphite felt and SSWS was 82.4% and 88.3%, respectively. The COD removal in the MFC used the SSWS was higher than that of graphite felt. Ammonium nitrogen was showed similar trend in two case all. These results about current generation and organic matter reduction seem possible that SSWS was used to anode electrode. When SSWS is used, the initial investment for system construction is expected to be able to reduce by approximately 1/50.

Key Words : Microbial Fuel Cell (MFC), Electrode, Stainless-steel Wire Skein, Electricity Generation

요약 : 산화전극부 전극은 단순히 전자를 받아 전달할 수 있는 역할 뿐만 아니라 공극이 많아 표면적이 큰 구조로 미생물을 고정화할 수 있는 표면적을 제공할 수 있어야 한다. 미생물의 수가 많을수록 폐수처리 효율과 전류발생을 높일 수 있기 때문이다. 따라서 전극은 미생물연료전지의 효율을 높일 수 있는 중요한 역할을 하는 인자 중의 하나이다. 본 연구는 미생물연료전지에 사용하는 고가의 흑연펠트를 스텐철사 타래(철 수세미)로 대체할 수 있는지 알아보기 위한 것이다. 이 연구에 사용된 가축분뇨는 전처리를 거친 후 유기오염물질(COD)로 500 mg/L로 희석한 것을 이용하였고, 이때 전류 발생은 스텐철사 타래를 적용하였을 때 약 5% 정도 낮았지만 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 유기오염물질(COD)의 감소는 스텐철사 타래를 이용하였을 때 88.3%이었으며, 흑연펠트를 사용하였을 때 82.4%로 스텐철사 타래의 제거율이 더 높게 나타났다. 암모니아성 질소 이온의 경우는 두 경우 모두 반응시간에 따라 농도 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이 결과 스텐철사 타래를 적용하였을 때 전류발생이나 수처리 측면 모두 효과가 유사하거나 더 좋은 결과를 보였으며, 초기 시스템을 구축하는 비용을 약 1/50 정도로 줄일 수 있는 것으로 예상되어, 흑연펠트 대체제로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 미생물연료전지, 전극, 스텐철사(철 수세미), 전기에너지

1. 서론

미생물연료전지(Microbial fuel cell, MFC)는 미생물을 이용하여 다양한 폐수에 포함된 유기오염물질을 전자공여체(electron donor)로 이용하여 폐수 처리와 동시에 전기에너지를 생산할 수 있는 시스템으로 소개되면서 다양한 시도가 이루어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 최근에는 일반적인 유기성 폐수뿐만 아니라 고농도의 유기오염물질과 질소 농도를 포함하는 가축분뇨까지 미생물연료전지를 이용하여 처리하기 위한 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

미생물연료전지가 폐수처리와 동시에 전기에너지 발생이 가능한 시스템으로 차세대 친환경 기술로 관심이 되고 있으

나 아직 실용화 실적이 없는 것은 몇 가지 극복해야 하는 문제를 여전히 갖고 있기 때문이다. 그 중의 하나가 미생물연료전지를 구성하고 있는 탄소전극과 양이온 교환막이다. 전극과 양이온 교환막은 미생물연료전지를 구성하는 중요한 재료들이지만 모두 고가라는 것이다. 이 중 양이온 교환막은 절연성이 있으면서 선택적으로 양이온만 전달할 수 있는 기능성 재료인데, 이 막을 통해서 미생물의 대사과정에서 발생되는 수소이온을 환원전극으로 전달하는 역할을 하게 된다. 그러나 미생물연료전지는 연료로 폐수를 적용하기 때문에 멤브레인의 표면을 막아 파울링 현상(fouling)을 야기시킬 수 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 미생물연료전지를 구조적으로 변화시켜 멤브레인을 사용하지 않는 1실형

[†] Corresponding author E-mail: jkjang1052@korea.kr Tel: 063-238-4074 Fax: 063-238-4078

(single-chamber) 또는 막이 없는 미생물연료전지(membrane-less MFC)의 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{2,9)}

전극은 미생물이 고정화할 수 있는 담체로써의 역할을 할 뿐만 아니라 전도성이 있는 재료로써 전자를 전달할 수 있는 물질이어야 한다. 현재 산화전극에 전통적으로 주로 사용되는 전극으로는 흑연펠트(graphite felt)를 비롯하여 흑연 봉(graphite rod), 흑연 브러쉬(graphite fiber brush), 카본지(carbon paper) 등이 있다.^{10,11)} 그러나 이들 전극 중 일부는 성형이 용이하지 않고, 가격이 높아 현장에 적용하기에 어려움이 있다. 따라서 최근에는 스테인리스 스틸(stainless-steel)과 같은 메탈도 사용되고 있다.¹²⁾ Dumas¹³⁾은 바다의 퇴적물층(sediment)에 매쉬 타입의 스테인리스 스틸을 산화전극으로 사용한 결과, 최대 power density가 4 mW/m²인 것으로 발표하였다.¹³⁾ 미생물연료전지가 현장에 적용되기 위해서는 경제성을 확보되어야 하기 때문에 현재 사용되는 전극이나 양이온교환막 각각의 고유의 역할을 담당하고 있는 기능성이 떨어지지 않으면서 경제성이 있는 재료의 선정 및 적용이 요구되고 있다.

본 연구에서는 주방에서 사용되는 철 수세미(stainless-steel wire skein)를 산화전극으로 이용하여 흑연펠트(graphite felt)와 전류발생 양상을 비교하고 흑연펠트를 대체하여 사용함으로써 경제성을 높일 수 있는지를 확인하기 위한 것이다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 미생물연료전지

미생물연료전지는 산화전극과 환원전극 모두 15 × 15 × 10 cm로 반응기 용량(working volume)이 2,250 mL인 크기로 아크릴로 제작하여 운전하였다(Fig. 1).

대조군으로 산화전극에 6 mm 흑연펠트(graphite felt, GF series, Electrosynthesis, Amherst, NY, USA)를 조밀하게 채우고, 환원전극은 흑연펠트 두 장을 겹쳐 놓았다. 비교군은 스텐철사 타래(철 수세미, 3 M 스카치 브라이트, 45 g/pk)를



Fig. 1. Microbial fuel cell operation.

퍼서 산화전극부 면적에 맞게 서로 엮어 적층시킨 후 채워서 전극으로 사용하였다. 흑연펠트와 스텐철사 모두 1 cm 거리에서의 저항은 < 0.01 Ω였으며, GF-06을 15 × 15 cm를 이용하였다. 환원전극에는 대조군과 비교군 모두 흑연펠트를 전극으로 사용하였으며, 폐수는 연동펌프(324S, Watson-Marlow, Falmouth, Cornwall, UK)를 이용하여 15±0.01 mL/min의 유속으로 연속 공급하였다.

2.2. 폐수 및 미생물연료전지 운전

폐수로는 공공처리장에서 채수한 가축분뇨를 이용하였다. 가축분뇨는 미생물연료전지에 공급하기 전에 암모니아성 질소를 비롯한 질산성 질소와 아질산성 질소를 저감시키기 위하여 마이크로버블과 촉매를 적용한 전처리 시스템을 거친 후 사용하였다. 이 처리법으로 암모니아성 질소의 농도를 원액의 약 50%로 감소시킨 후에 유기오염물질(COD) 농도를 500 mg/L가 되도록 희석하여 사용하였다. 폐수는 질소가스(N₂)를 200 mL/min으로 공급하여 혐기 상태가 유지되도록 하였다. 이때 암모니아성 질소의 농도는 32.0±0.0 mg/L였다. 전처리된 가축분뇨는 산화전극에 분당 10 mL의 유속으로 공급하였으며, 환원전극에는 공기가 포화된 증류수를 분당 5.5 mL씩 공급하였다. 산화전극으로 공급된 폐수는 순환시켜 일정한 시간이 경과한 뒤 COD를 측정하였다.

2.3. 전류발생 측정 및 폐수 분석

각 미생물연료전지에서 발생하는 전류값은 멀티미터(Keithley Instrument Inc., Cleveland, OH, USA)를 이용하여 5분 간격으로 환원전극과 산화전극 사이의 전압차로 측정하였다. 저항을 50 ohm으로 연결하여 측정된 전압은 컴퓨터(personal computer)로 전달하고 측정된 전압은 고정된 외부 저항값을 고려하여 $V = IR$ (V :저항, I :전류, R :저항)의 공식에 따라 환산하였다. 위의 실험 방법은 Jang 등¹⁴⁾에 발표한 실험 조건과 동일하다.

화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD)은 HACH kit (3~150 mg/L (LR) 또는 20~1,500 mg/L (HR))를 사용하여 측정하였다. 또한 암모니아성 질소는 HACH의 Nessler 법(0.02~2.5 mg/L NH₃-N)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

산화전극에 사용하는 전극은 전자를 받아서 전달하는 역할 뿐만 아니라 미생물이 고착하여 살 수 있는 담체로써의 역할까지 할 수 있어야 하며 전도성이 있는 재료로써 전자를 전달할 수 있어야 한다. 이런 측면에서 흑연펠트(graphite felt)는 전기전도성도 좋고, 표면적이 넓어 미생물이 고정화할 수 있는 사이트를 제공할 수 있어 많이 이용하고 있는 재료이다. 전극의 표면적이 넓은 것은 더 많은 미생물이 고정화할 수 있는 site를 제공하기 때문에 더 많은 미생물이 관여하게 되어 전류를 높일 수 있는 중요한 요소가 된다. 그

Table 1. Characteristics of livestock wastewater

List of analysis	TCOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	T-N (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	T-P (mg/L)	pH
Input	5625.0±9.2	3833.3±0.6	448.4±0.1	434.67±0.02	63.2±0.4	7.76±0.11
1 st pretreated (2 h)	3375.0±1.7	3300.0±5.0	304.2±0.1	327.33±0.02	13.7±1.3	9.39±0.06
2 nd pretreated (2 h)	2675.0±5.0	3200.0±1.4	208.6±0.2	205.30±0.02	11.1±0.8	9.28±0.10

러나 흑연펠트는 이러한 장점을 갖고 있는 반면에 고가이기 때문에 미생물연료전지를 스케일 업 하기 위해서는 탄소전극을 대체할 수 있는 저가의 재료의 적용이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 우리가 흔히 보는 철 수세미(스텐철사)를 이용하여 탄소전극을 대체할 수 있는지를 전류발생 및 폐수 처리능을 이용하여 알아보았다. 철 수세미는 가늘고 긴 철사가 타래모양의 형상으로 뭉쳐 있어 판상형이나 매쉬 형태보다 큰 표면적을 갖게 된다. 폐수는 3,000 mg/L으로 희석한 가축분뇨를 전처리 시스템을 거친 후 500 mg/L으로 희석하여 사용하였다. 가축분뇨는 고농도 질소이온(NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N)을 포함하고 있는데 이 중 암모니아성 질소는 미생물의 저해제로 작용하고, 질산성 질소는 전자수용체로 작용하여 산화전극에서 전자가 NO₃⁻ → NO₂⁻ → NH₃⁺로 환원되는데 사용되어 전류 발생을 강조하는 원인이 된다.¹⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 암모니아성 질소 농도를 감소시키기 위하여 전처리한 후 사용하였다. Table 1에 전처리된 가축분뇨의 성상을 나타냈다.

산화전극으로 기존의 방식대로 흑연펠트(graphite felt)를 충전한 것을 대조군으로 하고, 스텐철사 타래(철 수세미)를 대체물질로 사용 전류발생을 비교하였다(Fig. 2). 그 결과 산화전극으로 탄소전극을 사용하였을 때, 2.41±0.14 mA 전류가 발생되었으며, 스텐철사 타래를 사용하였을 때는 2.29±0.16 mA가 발생되었다. 탄소전극을 사용하였을 때 약 5% 정도 더 높게 발생되었지만 그 차이가 크지 않은 것으로 나타났다. 스텐 철사는 녹이 잘 슬지 않는 스테인리스 스틸로 금속

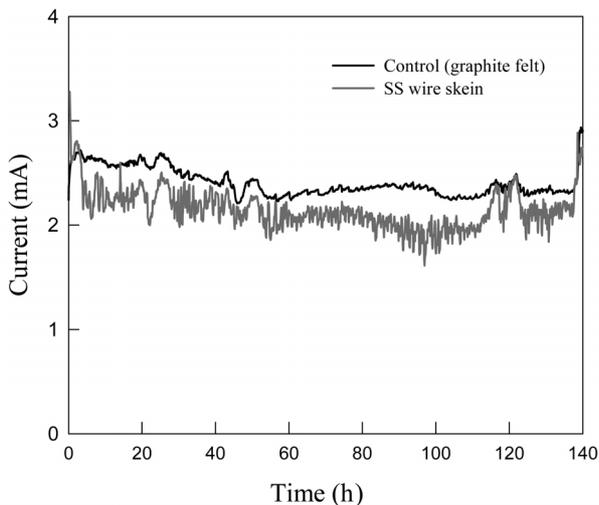


Fig. 2. Comparison of current generated from anode with control (graphite felt) and stainless-steel wire skein under same conditions fed with diluted livestock wastewater continuously.

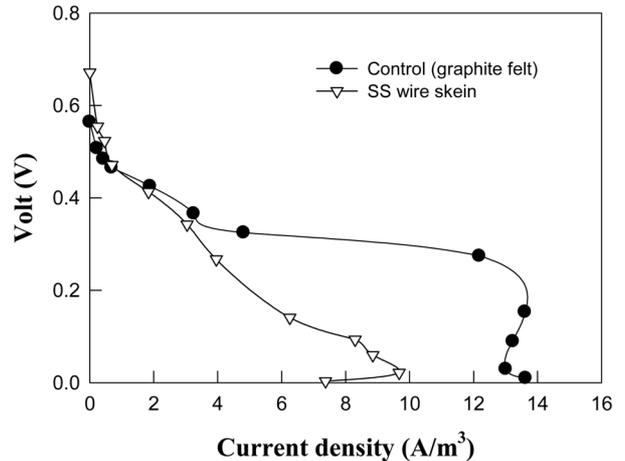


Fig. 3. Polarization curve of a microbial fuel cell operating on graphite felt (control) and stainless-steel wire skein.

재질이기 때문에 전기 전도성은 물론 신타래처럼 영겨있어 표면적이 커서 미생물이 고정할 수 있는 면적을 제공할 수 있을 것으로 판단되며, 고가의 탄소전극을 대체하여 사용하는데 문제가 없을 것으로 판단되었다.

Fig. 3에 나타난 분극곡선(polarization curve)에서 스텐철사를 사용하였을 때, 전하이동 과전압이 큰 것으로 나타났다. 이것은 용액과 전극 사이에서 전하를 띤 물질의 이동이 제한되어 있으며, 산화전극의 용액에서 물질의 이동 또한 제한되어 있는 것으로 나타났다. 위와 같은 현상으로 전류가 대조군보다 낮게 발생된 것으로 판단된다. 따라서 스텐철사를 충전 밀도를 높여주어 스텐철사 와이어간의 공극을 줄여주는 것이 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 4(a)에는 흑연펠트 전극 대체제로 스텐철사를 적용하여 수 처리 효과에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유기오염물질(COD), 암모니아성질소의 농도변화를 알아보았다. 유기오염물질의 농도 변화는 500 mg/L의 가축분뇨를 순환시키면서 6시간 경과 후 12시간 간격으로 샘플링하여 유기오염물질 농도를 분석하였다. 이 결과 66시간이 경과하였을 때는 흑연펠트를 전극으로 사용하였을 때 82.4%가 제거되었고, 스텐철사는 88.3%가 감소한 것으로 나타났다. 탄소전극을 사용하였을 때보다 스텐철사 타래를 사용한 미생물연료전지의 유기오염물질 제거능이 더 높은 것으로 나타났다.

이와 같이 유기오염물질의 분해능이 더 높게 나타난 이유는 스텐철사 타래는 스텐철사 표면에 생물막이 형성됨은 물론 스텐철사와 철사 사이 공간이 흑연펠트보다 훨씬 크게 형성되어 있어 여기에 부유미생물이 형성되어 유기오염물

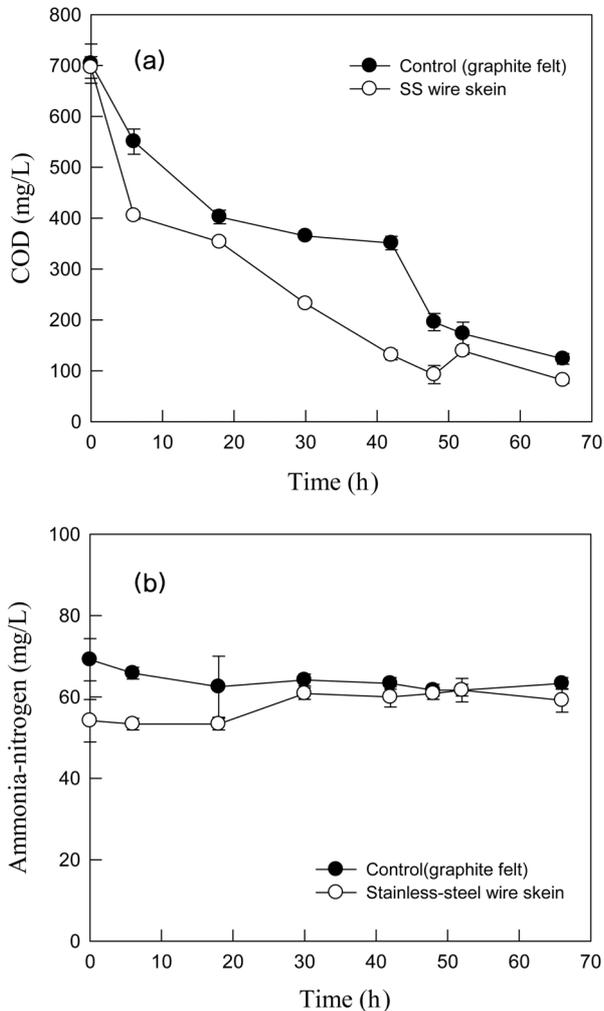


Fig. 4. COD (a) and ammonia-nitrogen (b) removal of MFCs using control (graphite felt) and stainless-steel wire skein as anode electrode.

질이 미생물에 의해 쉽게 이용될 수 있는 것으로 판단된다. 그러나 흑연펠트(graphite felt)를 산화전극에 쌓아 올리듯 뽁뽁하게 충전하여 전극 내부에 미생물막은 형성되어 있어 있으나 부유 미생물은 상대적으로 낮고, 또한 형성된 생물막이 두꺼워져 생물막 내부에 존재하는 미생물로 물질이동 (mass transfer) 용이하지 않은 것으로 판단된다.

암모니아성 질소는 시간에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났다(Fig. 4(b)). 암모니아성 질소 이온의 제거능이 낮은 것은 미생물 연료전지의 산화전극은 혐기적으로 운전이 되는데 탈질 미생물의 최적의 pH 조건이 7이며, pH 6 이하나 pH 8 이상에서 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그런데 전처리 시스템을 거친 후 가축분뇨의 pH가 7.7 ± 0.1 에서 9.4 ± 0.1 로 상승하면서 탈질 미생물들이 저해를 받은 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 미생물연료전지 운전에 사용하고 있는 고가의

흑연펠트 물질을 대체하여 사용할 수 있는 재료로 철 수세미(스텐철사 타래)를 적용하여 전류발생 및 수처리 능력을 알아보았다. 가축분뇨는 전처리를 거친 후 유기오염물질(COD)로 500 mg/L으로 희석한 것을 이용하였다. 전류발생은 스텐철사 타래를 적용하였을 때 약 5%정도 낮았지만 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 흑연펠트와 스텐철사 타래를 이용한 미생물연료전지의 유기오염물질(COD) 제거능은 각각 82.4%와 88.3%로 스텐철사 타래를 이용하였을 때 제거율이 더 높았다. 암모니아성 질소 이온의 경우는 흑연펠트를 사용한 것이나 스텐철사 타래를 이용한 것이나 농도변화 없는 것으로 확인되었으며, 두 경우 모두 거의 비슷한 경향을 보였다. 이 결과로 스텐철사 타래를 이용하였을 때, 전류발생이나 수처리능이 거의 비슷하거나 더 좋은 결과를 보여 대체제로 적용이 가능한 것으로 확인하였다. 또한 흑연펠트(30 × 30 cm, 300,000원)를 충전하는데 약 1,200,000원이 소요되는 것에 비교해서 스텐철사 타래를 이용하는 경우 약 25,000원이면 미생물연료전지를 구성할 수 있어 약 1/50의 비용으로 경제적인 효과가 클 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(Project No. PJ008517)의 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Gil, G. C., Chang, I. S., Kim, B. H., Kim, M., Jang, J. K., Park, H. S. and Kim, H. J., "Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell," *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 327~324(2003).
- Jang, J. K., Pham, T. H., Chang, I. S., Kang, K. H., Moon, H., Cho, K. S. and Kim, B. H., "Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell," *Proc. Biochem.*, **39**(8), 1007~1012(2004).
- Liu, H. and Logan, B. E., "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), 4040~4046(2004).
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P. and Rabaey, K., "Microbial fuel cells: methodology and technology," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(17), 5181~5192(2006).
- Rabaey, K. and Verstraete, W., "Microbial fuel cells; novel biotechnology for energy generation," *Trends Biotechnol.*, **23**(6), 291~298(2005).
- Jang, J. K., Kim, S. H., Ryou, Y. S., Lee, S. H., Kang, Y. G., Kim, Y. H. and Choi, J. E., "Studies on a feasibility of swine farm wastewater treatment using microbial fuel cell," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **38**(4), 461~466(2010).

7. Jang, J. K., Hong, S. H., Ryou, Y. S., Lee, E. Y., Chang, I. S., Kang, Y. K. and Kim, J. G., "Microbial communities of the microbial fuel cell using swine wastewater in the enrichment step with the lapse of time," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**(12), 973~977(2013).
8. Min, B., Kim, J. R., Oh, S. E., Regan, J. M. and Logan, B. E., "Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cell," *Water Res.*, **39**, 4961~4968(2005).
9. Lee, Y. and Nirmalkhandan, N., "Electricity production in membrane-less microbial fuel cell with livestock organic solid waste," *Bioresour. Technol.*, **102**, 5831~5835(2011).
10. Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H. and Jin, T., "An overview of electrode materials in microbial fuel cells," *J. Power Sour.*, **196**, 4427~4435(2011).
11. Wei, J., Liang, P. and Huang, X., "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, **102**, 9335~9344(2011).
12. Gong, X. B., You, S. J., Wang, X. H., Zhang, J. N., Gan, Y. and Ren, N. Q., "A novel stainless steel mesh/cobalt oxide hybrid electrode for efficient catalysis of oxygen reduction in a microbial fuel cell," *Biosens. Bioelectron.*, **55**, 237~241(2014).
13. Duman, C., Mollica, A., Feron, D., Basseguy, R., Etcheverry, L. and Bergel, A., "Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials," *Electrochem. Acta*, **53**, 468~473(2007).
14. Jang, J. K., Choi, J. E., Ryou, Y. S., Lee, S. H. and Lee, E. Y., "Effect of ammonium and nitrate on current generation using dual-cathode microbial fuel cells," *J. Microbial. Biotechnol.*, **22**(2), 270~273(2012).