

생물환원전극 미생물연료전지에서 외부저항 및 유입부하에 따른 유기물 및 질소 제거와 전기생산에 미치는 영향

김지연[†] · 김병균 · 김홍석 · 윤주환^{*}

K-water연구원 상하수도연구소

^{*}고려대학교 환경기술정책연구소

Effect of the Organic and Nitrogen Removal and Electricity Production on Changing the External Resistor and the Inflow Loading in the Biocathode Microbial Fuel Cell

Jiyeon Kim[†] · Byungsoon Kim · Hongsuck Kim · Zuwhan Yun^{*}

Water Research Center, K-water Institute

^{*}Program in Environmental Technology and Policy, Korea University

(Received 21 July 2015, Revised 15 September 2015, Accepted 17 September 2015)

Abstract

In order to remove the organic substances and the nitrate-nitrogen contained in wastewater, some researchers have studied the simultaneous removal of organics and nitrogen by using different biocathode microbial fuel cells (MFCs). The operating conditions for removing the contaminants in the MFCs are the external resistances, HRTs, the concentration of the influent wastewater, and other factors. This study aimed to determine the effect of the external resistors and organic loading rates, from the changing HRT, on the removal of the organics and nitrogen and on the production of electric power using the Denitrification Biocathode - Microbial Fuel Cell (DNB-MFC). As regards the results of the study, the removal efficiencies of SCOD_{Cr} did not show any difference, but the nitrate-nitrogen removal efficiencies were increased by decreasing the external resistance. The maximum denitrification rate achieved was $129.2 \pm 13.54 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \text{/d}$ in the external resistance 1Ω , and the maximum power density was $3,279 \text{ mW/m}^3$ in 10Ω . When the DNB-MFC was operated with increasing influent organic and nitrate loading by reducing the HRTs, the $\text{NO}_3^- \text{-N}$ removal efficiencies were increased linearly, and the maximum nitrate removal rate was $1,586 \text{ g NO}_3^- \text{-N/m}^3 \text{/d}$ at HRT 0.6 h.

Key words : Biocathode microbial fuel cell, Denitrification, External resistance, Influent loading rate, Simultaneous organic and nitrate removal

1. Introduction

미생물연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)는 미생물에 의해 유기물이 산화되는 과정에서 생성된 전자를 이용하여 전기를 발생시키는 장치이다. MFC는 산화전극부의 전기화학활성 미생물들이 유기물의 산화반응을 통해 전자를 얻게 되면서 생기는 전위차 때문에 전자가 외부 도선을 통해 산화전극에서 환원전극으로 흐르게 된다. 산화전극부에서는 산화반응과정 중에 발생한 수소이온은 수소이온교환막을 거쳐 환원전극부로 이동되고 환원전극부에 공급된 산소 및 환원전극으로 이동된 전자와 반응하여 환원반응이 일어나 전체 회로를 완성하게 된다. 따라서 외부에서 미생물이 이

용 가능한 유기물을 지속적으로 공급하면 이러한 일련의 미생물 및 전기화학반응을 통해 지속적인 전류 발생이 일어나게 된다(Kim et al., 2009; Logan 2008).

MFC의 효율 개선 및 응용을 확장시키기 위해 환원전극에도 미생물을 활용하는 생물환원전극(biocathode)을 활용한 연구가 이루어졌다(Chen et al., 2008; Liang et al., 2013; Rozendal et al., 2008). 생물환원전극 MFC는 공기환원전극 MFC에 비해 다양한 장점을 지니고 있다. 첫째, 환원반응의 효율을 증가시키기 위하여 주입되는 Pt와 같은 귀금속이나 인공전자매개체의 기능을 미생물이 대신할 수 있기 때문에 MFC 운전비용의 절감이 가능하다. 둘째, Pt나 인공전자매개체가 필요 없기 때문에 완벽한 지속가능 시스템을 구축할 수 있다. 셋째, 환원전극 반응조에도 미생물의 대사 과정을 이용하여 유해물질을 제거하거나 필요한 물질을 분리, 생산할 수 있다(Lovely, 2006).

혐기성 생물환원전극은 미생물을 촉매로 이용하여 산소가 없는 조건에서 질산염, 황산염, 철염 등의 물질을 최종 전자수용체로 이용하는 환원전극이다. 이런 원리를 이용하

[†] To whom correspondence should be addressed.
jy.kim@kwater.or.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

여 수종의 질산염을 제거하고자 질산염을 최종 전자수용체로 이용한 생물환원전극 미생물 연료전지에 관한 연구는 Clauwaert et al. (2007)에 의해 수행되었다. 이 연구는 수소생산과 외부전력 주입 없이 이질형 MFC를 이용한 유기물 제거와 탈질을 수행하는 최초의 연구였다. 이후 유기물 및 질소 제거와 전기 생산을 위해 생물환원전극 MFC를 기반으로 한 연구가 진행되었으며, 하수 내 암모니아성 질소를 질산화시켜 질산염을 제거하고자 하는 연구가 여러 연구자에 의해 수행되었다(Virdis et al., 2008; Zhang and He, 2012; Zhang et al., 2013). 그러나 생물환원 전극부에서 질산성질소 및 아질산성 질소를 최종 전자수용체로 이용하는 연구는 최근에도 다양한 형태의 반응기를 이용하여 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT), 전극의 종류, 완충용액 유무, 유입수의 질산성 질소 농도 변화 등에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다(Li et al., 2014; Zhang et al., 2014).

본 연구는 전극부 내부의 두 면에 전극을 설치하여 수로를 통해 기질이 이동하면서 미생물을 증식시키는 생물환원전극 MFC의 최적 운영 인자를 찾기 위해 외부저항(external resistance) 및 HRT를 변화시켜 유입수 부하를 조정하여 유기물 및 질산성 질소의 동시 제거 효율과 전력 생산량을 비교하였다.

2. Materials and Methods

2.1. DNB-MFC 반응조 형상 및 구성

유기물 및 질소제거를 위한 생물환원전극 미생물연료전지(Denitrification Biocathode - Microbial Fuel Cell, DNB-MFC)는 아크릴로 제작하였다. 각 전극부는 동일 규격으로 제작하였으며, 사이즈는 15 [L] cm × 20 [H] cm × 2.5 [D] cm, 부피는 660 mL이며, 전극의 면적은 15 [L] cm × 20 [H] cm × 2 EA 로 600 cm²로 설치하였다. 사각 반응조 내부에 일정한 간격으로 7개의 배플을 설치하여 폐수가 수로를 따라

흘러가며 반응이 일어나도록 하였다.

각 전극부는 사각 반응조의 바깥 벽면과 분리막면에 전극과 집전체를 설치하였으며, 한 전극부에 서로 마주보고 설치된 두 개의 집전체는 한 개의 도선으로 연결하여 외부저항을 통해 산화 및 환원 전부가 연결되도록 하였다(Fig. 1). 각 전극부의 전극은 흑연섬유(graphite felt, GF-20-5F, Nippon Carbon, Japan)를 사용하였으며, 집전체로 스테인리스 금속망(SUS 316-mesh 39, CM. Ltd, Korea)을 사용하였다. 양이온교환막(CMI 7000, Membrane International Inc., USA)을 분리막으로 사용하여 각 전극부를 분리하였다.

각 전극부에 사용한 미생물은 도시하수를 처리하는 D시 하수처리장 반송슬러지를 이용하여 1일간 합성폐수와 혼합된 슬러지를 순환시키면서 전극에 미생물이 부착될 수 있도록 하였다. 1일 이후에는 외부저항을 1,000 Ω으로 운전하면서 전기활성 미생물이 성장될 수 있도록 하였다.

2.2. 외부저항에 따른 효율 평가를 위한 운전 조건

외부저항은 미생물 순응을 위해 외부저항 1,000 Ω에서 73일 동안 운전하였으며, 그 이후 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω으로 조정하면서 외부저항에 따른 전기발생 및 유기물 및 질소 처리효율을 평가하였다.

유입수 기질은 Clauwaert et al. (2007) 및 Rabaey et al. (2005)가 제안한 방법으로 합성폐수 미디엄과 미네랄 용액을 조제하였다. 미디엄은 KH₂PO₄ 4.4 g/L, K₂HPO₄ 3.4 g/L, NaHCO₃ 2.0 g/L, NaCl 0.5 g/L, MgSO₄ 0.2 g/L, CaCl₂ 0.0146 g/L로 조제하였으며, 조제된 폐수에 FeSO₄ · 7H₂O (1 g/L), ZnCl₂ (0.07 g/L), MnCl₂ · 4H₂O (0.1 g/L), H₃BO₃ (0.006 g/L), CaCl₂ · 6H₂O (0.002 g/L)로 조성된 미네랄 용액을 1 mL/L 비율로 혼합하여 이용하였다. 산화전극부 기질은 조제된 미디엄에 C₆H₁₂O₆ 및 NH₄Cl을 이용하여 유기물 및 질소 농도를 조정하였으며, 환원전극부 기질은 KNO₃를 이용하여 오염물의 농도를 조제하였다. 운전 기간에 사용한 기질의 오염물 농도는 산화전극부는 SCOD_{Cr} 492.8 ±

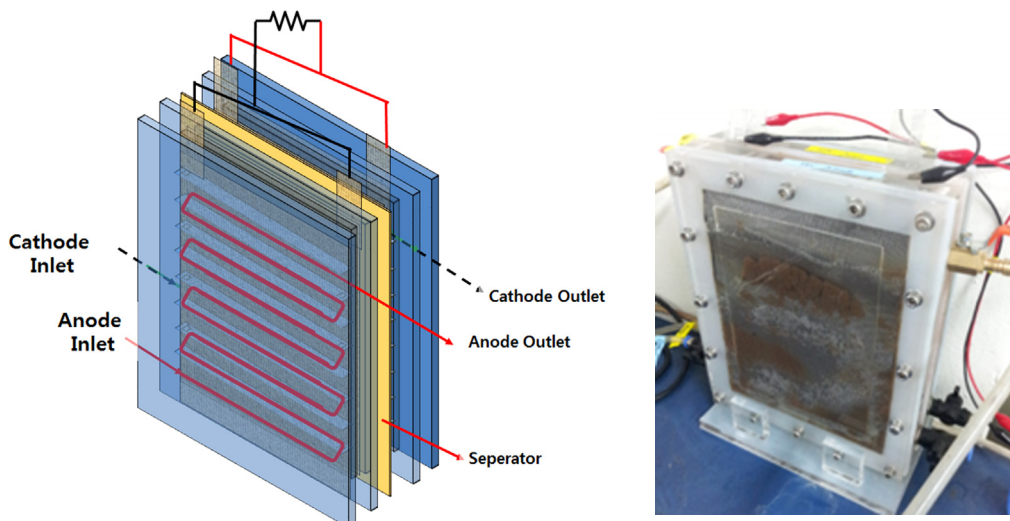


Fig. 1. Schematic and photograph of the DNB-MFC.

Table 1. Characteristics of the anode and cathode compartment substrates

Compartment	HRT (h)	pH	EC (mS/cm)	DO (mg/L)	SCOD _{Cr} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)
Anode	6.3	7.3	4.5	0.4	492.8	48.1	-
Cathode	6.4	7.3	4.8	0.2	3.3	0.2	95.2

11.2 mg/L, NH₄⁺-N 48.1 ± 0.9 mg/L, 환원전극부의 NO₃⁻-N 농도는 95.2 ± 3.47 mg/L로 주입되었다(Table 1). 평균 COD_{anode}/NO₃⁻-N_{cathode} ratio는 5.2였다. 각 반응조의 수리학적 체류시간(Hydraulic Retention Time, HRT)는 산화전극부 6.3 ± 0.3 시간, 환원전극부 6.4 ± 0.4 시간으로 운전되었다.

2.3. 유입부하에 따른 효율 평가를 위한 운전 조건

유입부하에 따른 처리효율 및 전기발생량을 평가하기 위해, 실제 하수를 이용하여 HRT를 조정하면서 평가하였다. 산화전극부를 기준으로 반응조의 HRT는 6시간, 3시간, 1시간, 0.6 시간 조건에서 실험을 실시하였다. 실험에서 사용한 실제 하수는 D 시 하수처리장 1차 침전지 유출수를 산화전극부 기질로 이용하였으며, 위 처리장에서 운영 중인 MBR 방류수를 이용하여 환원전극부 기질로 이용하였다.

운전 초기에는 산화전극부만 기질을 합성폐수에서 실제 하수로 변경시켜 운영하며 순용시켰다(145일~159일). 160일부터 산화전극부는 하수, 환원전극부는 MBR 방류수를 기질로 이용하였다. 그러나 처리장의 SCOD_{Cr} 농도가 매우 낮아 글루코스를 이용하여 산화전극부의 유입수 SCOD_{Cr} 농도를 504.2 ± 29.3 mg/L로 조정하였으며, 환원전극부 기질도 MBR 유출수에 NO₃⁻-N가 거의 검출되지 않아 KNO₃를 이용하여 NO₃⁻-N을 54.9 ± 2.1 mg/L로 조정하여 유입하였다. 이때 사용한 유입수의 특성은 Table 2에 나타내었다. 고정 외부저항은 10 Ω에서 운전하였고, 실험실 실온에서 운영하였다.

2.4. 측정 및 분석 방법

MFC 반응기에서 발생한 전압은 multimeter (model 2700, Keithley, USA)를 이용하여 10분 간격으로 연속적으로 측정하였다. 최대 전력밀도는 일정전위계(WMPG 1000, WonA TECH Co., Korea)를 이용하여 10 mV/sec에서 선형 전류-전압(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 측정하여 계산하였다. 유입수와 유출수의 pH 및 전기전도도는 HM-31P (TOADKK, Japan)를 이용하여 측정하였고, SCOD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N은 Humas 사(Korea)의 분석 키트로 분석하였다.

각 운전조건에서 열린회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 및 최대전력밀도 등을 분석하기 위해 분극밀도 곡선 및 전력곡선은 10 mV/s 속도로 스캔하여 측정 및 분석하였다.

2.5. 계산

측정된 전압은 $P = IV = V^2/R$ 공식을 이용하여 전류 및 전력을 계산하였다.

Virdis et al. (2008)은 질산성질소와 아질산성질소의 환원에 사용된 쿨롱효율을 CE_N (Coulombic Efficiency for Nitrate and Nitrite Reduction, CE_N)으로 나타내었다.

$$CE_N = \frac{I}{n \Delta C_{NO_x} Q_{in} F} \times 100$$

여기서, I : 전류 (A), n : 질소 1 몰을 환원시키는데 소요된 전자물 수 (nitrate : 5, nitrite : 3, e⁻mol), ΔC_{NO_x} : 환원전극부에서 제거된 질소(NO₃⁻-N, NO₂⁻-N 양, mol N/L), Q_m : 유입유량 (L/s), F : 패러데이 상수(96485 C/e⁻mol)

이는 탈질된 농도를 전류로 환산하여 실제 발생한 전류와의 비율로 나타낸 것으로, 100% 이상의 값은 발생 전류(전자)에 비해 탈질이 적게 일어난 것이며, 100% 미만의 값에서는 발생한 전류보다 실제 탈질이 더 많이 일어났음을 의미한다.

3. Results and Discussion

3.1. 외부저항에 따른 유기물, 질소 제거 및 전기 생산 특성

운전기간동안 고정 외부저항을 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω으로 낮추면서 운전하였으며, 평균 전압은 각 조건에서 205.6 ± 64.2 mV, 116.6 ± 17.8 mV, 12.8 ± 1.4 mV이었다. 동일 운전 조건에서 평균 전류는 각각 2.1 ± 0.6 mA, 11.7 ± 1.8 mA, 12.8 ± 1.4 mA로 운전되어, 고정 외부저항이 낮아질수록 전류는 증가하였으나, 외부저항 10 Ω 및 1 Ω에서 비교하였을 때, 큰 차이는 없었다(Fig. 2).

산화전극부에 유입된 SCOD_{Cr} 농도는 492.8 ± 11.2 mg/L였으며, 방류수는 평균 135.9 ± 16.6 mg/L 배출되었다. 전체 운영기간동안 SCOD_{Cr} 제거효율은 외부저항 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω 조건에서 각각 72.9 ± 2.59%, 72.5 ± 4.62%, 71.6 ± 3.18%로 외부 저항에 따른 COD_{Cr} 제거효율은 유사하였다(Fig. 3). 그러나 쿨롱효율은 외부저항이 낮아짐에 따라 전류가 증가되었고, 이와 함께 쿨롱효율(Coulombic Efficiency, CE)도 증가하였으며, 각각의 조건에서 평균 쿨롱효율은 1.5 ± 0.58%,

Table 2. Characteristics of the real wastewater in anode and cathode compartments substrates

Compartment	pH	DO (mg/L)	EC (mS/cm)	SCOD _{Cr} (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)
Anode	7.6	0.6	0.38	504.2	67.2	-
Cathode	7.6	0.5	0.86	13.7	0.3	54.9

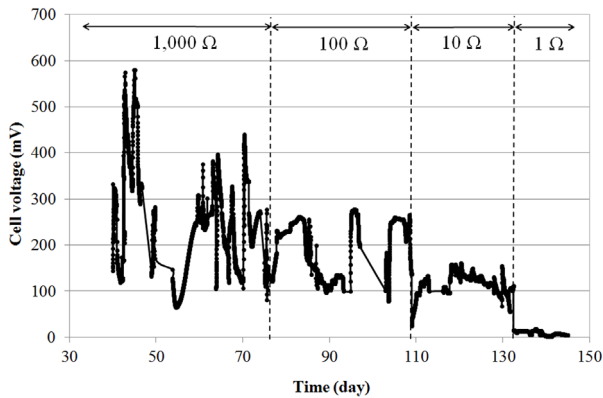


Fig. 2. Changes of the cell voltage at different external resistances.

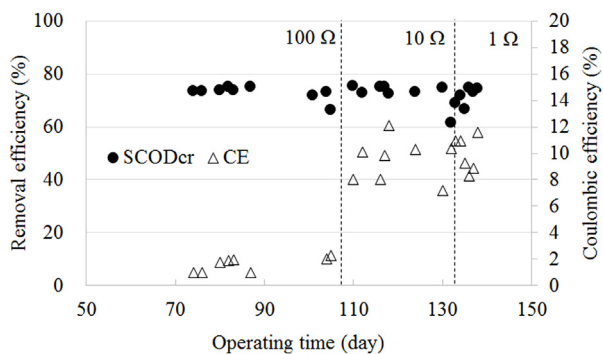


Fig. 3. Comparison of the SCOD_{Cr} removal and the coulombic efficiencies in different external resistances (HRT_{An} 6.3 h).

8.9 ± 1.5%, 9.4 ± 1.3%였다. 이는 Lee et al. (2011)의 연구에서 양극 반응기에 ferricyanide 용액을 환원제로 사용한 연구에서 외부저항이 증가함에 따라 전류밀도가 감소한 연구결과와 일치하였다.

환원전극부에 유입된 질산성질소는 외부 저항이 100 Ω에서 1 Ω으로 낮아질수록 제거효율이 21.0%에서 34.9%까지 증가하였으며, 이는 외부저항이 낮아질수록 전류가 증가하므로 전자 이동이 많아져 최종 전자 수용체로서 질산염이 환원되었기 때문이다(Fig. 4(a)). 단위 반응조 부피당 탈질율을 산출한 결과, 외부저항이 감소됨에 따라 탈질율도 함께 감소하였으며, 최대 탈질율은 외부저항 1 Ω 조건에서 평균 129.2 ± 13.5 g NO₃-N/m³/d였다(Fig. 4(b)).

탈질 생물환원전극 미생물연료전지(Denitrification Biocathode-Microbial Fuel Cell, DNB-MFC)에서 발생한 전류에 의한 전자가 모두 탈질 반응에 필요한 전자로 소모되었다고 가정하여 계산된 탈질 가능 농도(이론적 탈질 농도, Fig. 5 theory)와 실제 탈질된 농도를 비교하면, 이론적인 탈질 농도에 비해 실제 탈질된 농도가 높았다. 외부저항 100 Ω에서는 평균 10.5배 탈질이 더 이루어졌으며, 10 Ω, 1 Ω에서 각각 2.6, 2.7배 탈질이 더 많이 되었다. 외부 저항이 감소됨에 따라 전류 발생량이 증가하였고, 결과적으로 질산염환원 쿨롱효율(CE_N)도 선형적으로 증가하였다. 본 연구 결과 최대 질산염환원 쿨롱효율은 46.6%였으며, 이때 이론적 탈

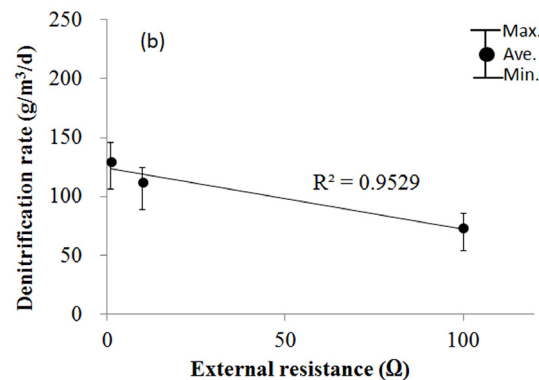
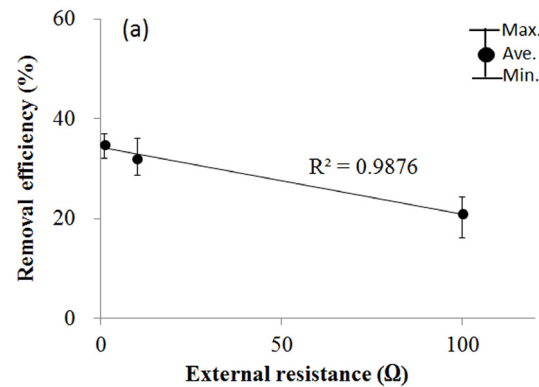


Fig. 4. Trends of (a) the nitrate removal efficiencies and (b) the denitrification rates in different external resistances.

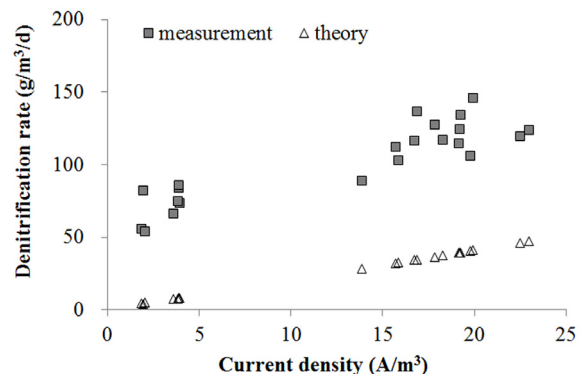


Fig. 5. The denitrification rates of the calculated coulombic efficiencies for nitrate and real reactions.

질 농도는 16.1 mg/L, 실제 탈질된 농도는 34.5 mg/L였다(Fig. 5). 이 값은 이론적으로 일어날 수 있는 탈질에 비해 실제 탈질은 약 2배 정도 더 많이 되었음을 의미한다.

실제 탈질율이 발생된 전자에 의한 이론적 탈질율에 비해 최대 2배 정도 더 많이 일어난 이유는, 산화전극부 용액의 농도분극에 의한 유기물 확산(diffusion) 때문에 환원전극부에 일부 유기물이 존재하였으며, 이에 따른 종속영양 탈질에 기인한 것으로 판단된다. Kim et al. (2010)의 연구에서도 양성자 교환막(PEM)을 이용한 이실형 미생물연료전지 운전 결과 양성자뿐만 아니라 아세트레이트도 환원전극부로 이동되었으며 이것이 환원전극부의 미생물 성장의 주된 요인이라고 보고하였다. 운전 기간 동안 환원전극부 유입수의 SCOD_{Cr}은 운전기간동안 0~7.07 mg/L 범위에서 유

Table 3. Summary of the maximum power density and the maximum current density with different external resistances

External resistance (Ω)	Internal resistance	OCV mV	Max. power density		Max. current density	
	Ω		mW/m^3	mW/m^2	mA/m^3	mA/m^2
100	39.8	358	1,932	21.3	16,982	186.8
10	14.6	358	3,279	36.1	35,753	393.3
1	16.7	297	1,620	17.8	24,114	265.3

입되었으나, 외부 저항별 유출수에서 증가된 SCOD_{Cr} 농도는 1 Ω , 10 Ω , 100 Ω 조건에서 각각 27.6 ± 3.19 mg/L, 20.1 ± 3.03 mg/L, 18.3 ± 0.85 mg/L 이었다. 환원전극부 유출수 내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 도 평균 3.94 ± 1.46 mg/L 검출되어, 산화전극부에서 환원전극부로 분리막을 통한 물질 이동이 일어났다(Kim et al., 2014). 외부저항이 감소됨에 따라 환원전극부 유출수에서 검출되는 COD_{Cr} 농도가 높아졌으나, 이동된 유기물이 탈질에 일부 사용되어 탈질 효율에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

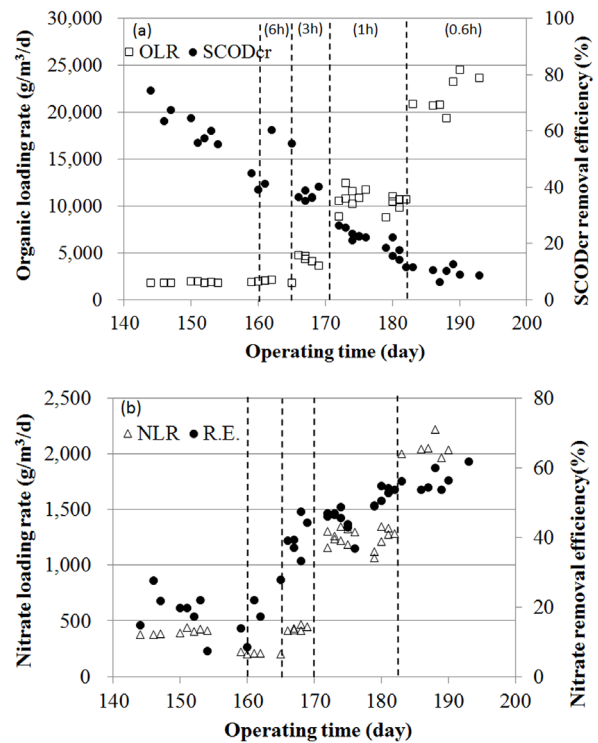
각 저항 조건에서 분극곡선의 측정으로 얻은 최대전력밀도(maximum power density)는 외부저항 10 Ω 조건에서 $3,279$ mW/m^3 였다. 최대 탈질율의 결과를 얻는 외부저항 1 Ω 조건에서는 $1,620$ mW/m^3 로 가장 낮은 전력밀도를 얻었다(Table 3). Virdis et al. (2008)의 연구결과에서도 최대전력밀도와 최대 탈질율을 획득한 외부저항이 서로 상이하였으며, 최대 탈질율은 외부저항 5 Ω 에서 409 ± 1 g $\text{NO}_3^-\text{-N/m}^3$ NCC/d, 최대전력밀도는 20 Ω 에서 $34,671$ mW/m^3 NCC였다. 이 연구에서는 더 높은 전류 플럭스에서 더 높은 전압 강하가 일어난 것으로 보고하였고, 본 연구에서도 외부저항이 낮아지면서 쿨롱효율이 증가하였으나, 전압 강하에 의해 1 Ω 조건에서 가장 낮은 전력밀도를 획득한 것으로 추측된다.

3.2. 유기물 및 질소 부하 증가에 따른 처리효율 및 전기생산 특성

각 전극부 유입 기질은 운전기간 동안 평균 SCOD_{Cr} 504 ± 29.7 mg/L, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 54.9 ± 2.1 mg/L였다. HRT를 6 시간에서 0.6 시간까지 감소시킴으로서 단위 부피당 유기물 부하가 1,985 g $\text{SCOD}_{\text{Cr}/\text{m}^3/\text{d}}$ 에서 21,889 g $\text{SCOD}_{\text{Cr}/\text{m}^3/\text{d}}$ 까지 증가되었다. 질산성질소 부하는 205 ± 4.7 g $\text{NO}_3^-\text{-N/m}^3/\text{d}$ 에서 2,124 ± 212.4 g $\text{NO}_3^-\text{-N/m}^3/\text{d}$ 로 증가되었다.

HRT 감소에 따라 전지의 전압은 6 시간 조건에서 1.42 ± 0.24 mV, 3 시간에서 1.43 ± 0.004 mV, 1 시간에서 3.02 ± 1.36 mV, 0.6 시간 3.43 ± 0.86 mV로 점차 증가하였다. 이는 유량이 증가(HRT 감소)함에 따라 기질 부하가 증가되었으며, 이로 인해 물질전달 효율이 증가되면서 전지의 전압도 증가되었다.

유출수의 SCOD_{Cr} 은 6 시간 256.5 ± 53.5 mg/L, 3 시간 335.4 ± 34.8 mg/L, 1 시간 391.8 ± 22.6 mg/L, 0.6 시간 444.3 ± 22.7 mg/L로 증가하였다. 각 체류시간별 평균 처리효율은 49.1%, 36.7%, 20.3%, 9.9%로 감소하였다(Fig. 6(a)). 그러나 단위 부피당 제거량은 HRT 감소에 따라 6.1 시간 조건에서 975.5 ± 229.9 g $\text{SCOD}_{\text{Cr}/\text{m}^3/\text{d}}$ 이었으며, 0.5 시간에서 1,822.1

**Fig. 6.** The relationship between influent loading rates and removal efficiencies of (a) SCOD_{Cr} in the anode compartment and (b) nitrate in the cathode compartment.

± 391.5 g $\text{SCOD}_{\text{Cr}/\text{m}^3/\text{d}}$ 까지 증가하는 경향을 나타내었다.

환원전극부는 유입 부하의 증가(HRT 감소)에 따라 처리수의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도는 42.3 ± 3.4 mg/L, 32.7 ± 1.7 mg/L, 28.5 ± 2.4 mg/L, 24.6 ± 1.2 mg/L로 감소되었다(Fig. 6(b)). 질산성 질소 처리효율은 6 시간에서 18.9%으로 가장 낮았으며, 최대 제거효율은 0.6 시간조건에서 56.5%로 가장 높았다. 그러나 환원전극부로 유입된 기질에 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 은 존재하지 않았으나, 유출수내에 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 이 검출되었으며, 그 평균 농도는 각 조건별로 3.7 mg/L, 2.6 mg/L, 3.9 mg/L, 4.8 mg/L로 HRT가 감소됨에 따라 증가하였다. 산화전극부에 유입된 COD가 증가할수록 전류 발생량은 증가되며(Chio et al., 2009; Lee et al., 2011) 이 결과 단위부피당 질산성질소 제거량도 선형으로 증가하였다(Fig. 7). 또한 HRT 감소에 따라 탈질율이 지속적으로 증가되었으며, 최대 탈질율은 HRT 0.6 시간 조건에서 1,586 g $\text{NO}_3^-\text{-N/m}^3/\text{d}$ 이었다(Fig. 8). 폐수의 유기물, 암모니아성 질소 및 질산성질소의 유입 부하와 제거 농도는 Table 4에 요약하였다.

Clauwaert et al. (2007)는 낮은 전지의 전압에서 질소부하율이 증가함에 따라 전류가 비례적으로 증가하였으나, 높

Table 4. Influent substrate and removed loading with different HRTs

HRT (h)	Anode				Cathode	
	COD _{Cr} (g/m ³ /d)		NH ₄ ⁺ -N (g/m ³ /d)		NO ₃ ⁻ -N (g/m ³ /d)	
	Influence	Removed	Influence	Removed	Influence	Removed
6.1	1,679.2 ± 117.3	975.8 ± 229.9	251.9 ± 13.4	149.8 ± 56.8	205.4 ± 4.7	39.0 ± 17.0
3	3,603.9 ± 352.8	1,570.9 ± 161.4	519.5 ± 3.7	72.5 ± 8.0	431.8 ± 21.8	173.6 ± 30.1
1	8,978.6 ± 795.9	2,503.7 ± 724.9	1,445.5 ± 136.3	30.4 ± 5.2	1,247.6 ± 82.6	598.5 ± 70.1
0.5	18,517.8 ± 1634.5	1,822.1 ± 391.5	3,061.3 ± 236.8	8.1 ± 4.3	2,124.0 ± 212.3	1,220.3 ± 202.3

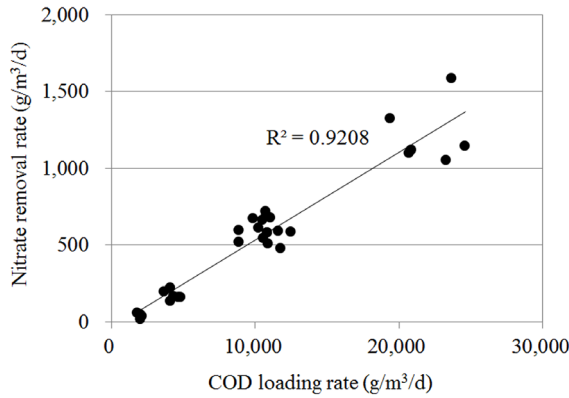


Fig. 7. The relationship between the COD_{Cr} loading rates and the nitrate removal rates.

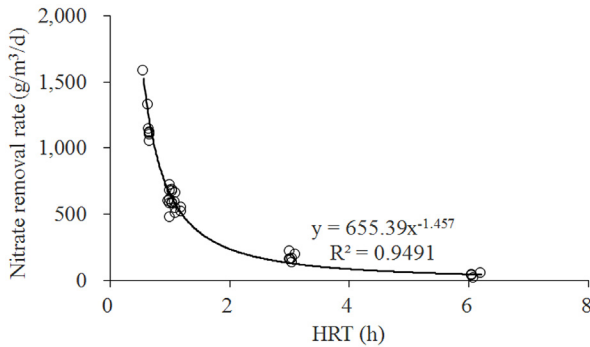


Fig. 8. Effect of the nitrate removal rates on the HRTs.

은 전지의 전압 조건에서 질소부하율이 높게 유입되면 전류생산량의 감소와 불완전 탈질이 나타난 것으로 보고하였으며, Lefebvre et al. (2008)도 회분식으로 운전한 연구결과 NO₃⁻-N의 27 ± 4%가 NO₂⁻-N로 변환된 것으로 계산하였다. 본 연구에서도 1 시간에서 0.6 시간으로 HRT를 감소 시킴으로써 질소부하율을 높게 유지하였을 때 전류량도 감소하였으며, 방류수에 NO₂⁻-N 농도가 높아지는 동일한 현상이 나타났다.

하수를 처리하는 과정에서 발생된 최대 전력밀도는 3,824 mW/m³였으며, 이는 HRT 0.6 시간 및 외부저항 10 Ω 운

전 조건에서 획득한 값이었다(Table 5). 이 값은 3.1절의 합성폐수로 운전한 결과에서 외부저항 10 Ω 및 HRT 6 시간 조건에서 운전한 최대 전력밀도인 3,279 mW/m³와 유사한 값이었다. 실제 하수를 이용한 조건에서 합성폐수와 비교하면 HRT가 10배 짧은 조건과 유사한 값을 얻을 수 있었는데, 이는 하수의 낮은 전도도 영향 때문이었다(Liu et al., 2005; Min et al., 2008).

4. Conclusion

합성폐수 및 실제 하수를 이용한 생물환원전극 MFC에서 유기물 및 질소제거 효율과 전기 생산 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) 외부저항이 감소함에 따라 유기물 제거효율은 유사하였으나, 질산성질소 제거효율은 증가하였다. 최대 탈질율은 외부저항 1 Ω에서 129.2 ± 13.54 g NO₃⁻-N/m³/d를 달성하였으며, 최대전력밀도는 10 Ω에서 3,279 mW/m³를 달성하였다.
- 2) HRT를 감소시켜 각 전극부의 유입수 기질 부하를 증가시켜 운영한 결과, 유기물 부하 증가에 따라 질산성질소 제거율은 선형으로 증가하였다. 최대 탈질율은 HRT 0.6 시간으로 운전하였을 때, 1,586 g NO₃⁻-N/m³/d였으며, 최대전력밀도는 3,824 mW/m³이었다.

References

Chen, G. W., Choi, S. J., Lee, T. H., Lee, G. Y., Cha, J. H., and Kim, C. W. (2008). Application of Biocathode in Microbial Fuel Cells : Cell Performance and Microbial Community, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(3), pp. 379-388.

Chio, C. S., Lim, B. S., Xu, L., and Sung, G. H. (2009). Electric Power Generation and Treatment Efficiency of Organic Matter on Hydraulic Retention Time in Microbial Fuel Cell Reactor, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 25(1), pp. 159-166. [Korean Literature]

Table 5. Summary of the maximum power density and the maximum current density of the different HRTs

HRT (h)	OCV	Max. power density		Max. current density	
	mV	mW/m ³	mW/m ²	mA/m ³	mA/m ²
3.0	186	367	4.0	4,995	54.5
1.0	385	1,682	18.5	14,508	159.6
0.6	449	3,824	42.0	25,123	276.4

- Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., Schampelaire, L. D., Pham, T. H., Boeckx, P., Boon, N., and Verstraete, W. (2007). Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells, *Environmental Science and Technology*, 41, pp. 3354-3360.
- Kim, B. H., Chan, I. S., Moon, H. S., and Jang, J. K. (2009). Microbial Fuel Cell, a Wastewater Treatment Technology for Green Development, *Korean Society of Civil Engineers Magazine*, 57(8), pp. 22-28. [Korean Literature]
- Kim, J., Kim, B., Kim, H., and Yun, Z. (2014). Effects of Ammonium Ions from the Anolyte within Bio-cathode Microbial Fuel Cells on Nitrate Reduction and Current Density, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 95, pp. 122-126.
- Kim, J. G., Jung, Y. G., and Park, S. I. (2010). Characteristics of Organic Material Removal and Electricity Generation in Continuously Operated Microbial Fuel Cell, *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 18(1), pp. 57-65. [Korean Literature]
- Lee, M. E., Jo, S. Y., Chung, J. W., Song, Y. C., Woo, J. H., Yoo, K. S., and Lee, C. Y. (2011). Effect of External Resistance on Electrical Properties of Two-Chamber Type Microbial Fuel Cells, *Korean Society of Environmental Engineers*, 33(3), pp. 167-173. [Korean Literature]
- Lefebvre, O., Al-Mamun, A., and Ng, H. Y. (2008). A Microbial Fuel Cell Equipped with a Biocathode for Organic Removal and Denitrification, *Water Science and Technology*, 58(4), pp. 881-885.
- Li, W., Zhang, S., Chen, G., and Hua, Y. (2014). Simultaneous Electricity Generation and Pollutant Removal in Microbial Fuel Cell with Denitrifying Biocathode over Nitrite, *Applied Energy*, 126, pp. 136-141.
- Liang, P., Wei, J., Li, M., and Huang, X. (2013). Scaling up a Novel Denitrifying Microbial Fuel Cell with an Oxidic-anoxic Two Stage Biocathode, *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 7(6), pp. 913-919.
- Liu, H., Cheng, S., and Logan, B. E. (2005). Power Generation in Fedbatch Microbial Fuel Cells as a Function on Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration, *Environmental Science and Technology*, 39(14), pp. 5488-5493.
- Logan, B. (2008). *Microbial Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, pp. 4-6.
- Lovely, D. R. (2006). Microbial Fuel Cells: Novel Microbial Physiologies and Engineering Approaches, *Current Opinion in Biotechnology*, 17(3), pp. 327-332.
- Min, B., Román, Ó. B., and Angelidaki, I. (2008). Importance of Temperature and Anodic Medium Composition on Microbial Fuel Cell (MFC) Performance, *Biotechnology Letters*, 30, pp. 1213-1218.
- Rabaey, K., Ossiur, W., Verhaege, M., Verstraete, W. (2005). Continuous Microbial Fuel Cells Convert Carbohydrates to Electricity, *Water Science and Technology*, 52, pp. 515-523.
- Rozendal, R. A., Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V. M., and Buisman, C. J. N. (2008). Hydrogen Production with a Microbial Biocathode, *Environmental Science and Technology*, 42(2), pp. 629-634.
- Virdis, B., Rabaey, K., Yuan, Z., and Keller, J. (2008). Microbial Fuel Cells for Simultaneous Carbon and Nitrogen Removal, *Water Research*, 42, pp. 3013-3024.
- Zhang, F. and He, A. (2012). Simultaneous Nitrification and Denitrification with Electricity Generation in Dual-cathode Microbial Fuel Cells, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(1), pp. 53-159.
- Zhang, G., Zhang, H., Zhang, C., Zhang, G., Yang, F., Yuan, G., and Gao, F. (2013). Simultaneous Nitrogen and Carbon Removal in a Single Chamber Microbial Fuel Cell with a Rotating Biocathode, *Process Biochemistry*, 48(5/6), pp. 893-900.
- Zhang, G., Zhang, H., Ma, Y., Yuan, G., Yang, F., and Zhang, R. (2014). Membrane Filtration Biocathode Microbial Fuel Cell for Nitrogen Removal and Electricity Generation, *Enzyme and Microbial Technology*, 60, pp. 56-63.