

工學碩士 學位論文

폐수처리를 위한 미생물연료전지

시스템으로부터 수소 및 전기 생산

Hydrogen and electricity production from MFC (microbial fuel cell)
system for wastewater treatment

指導教授 宋 永 彩

2007 年 8 月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 蔡 暻 眞

목 차

목차	i
List of Figures	iii
List of Tables	v
Abstract	vi
제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌연구	3
2.1 미생물 연료전지의 정의	3
2.2 미생물연료전지의 전기생산방식	4
2.2.1 미생물 반응조를 이용한 수소를 생산하는 미생물 연료전지	4
2.2.2 반응물을 직접 이용하는 미생물연료전지	5
2.2.3 매개체를 이용한 미생물연료전지	7
2.2.4 매개체를 사용하지 않는 미생물 연료전지	11
2.3 미생물 연료전지의 양극반응	12
2.4 폐수처리용 미생물 연료전지	14
2.5 미생물연료전지의 연구동향	16
2.6 미생물의 에너지 대사 작용	18
제 3 장 실험재료 및 방법	21
3.1 식종미생물의 종류에 따른 미생물 연료전지의 수소와 전기 생산	21
3.1.1 식종균 및 배지	21
3.1.2 장치 및 운전	22

3.1.3 분석 및 해석	23
3.2 다양한 외부저항에 따른 전력생산 특성	25
3.2.1 식종균 및 배지	25
3.2.2 장치 및 운전	26
3.2.3 분석 및 해석	28
3.3 연속식 미생물연료전지를 이용한 폐수처리 효율 및 전기 생산	29
3.3.1 식종균 및 배지	29
3.3.2 장치 및 운전	30
3.3.3 분석 및 해석	31
제 4 장 실험결과 및 고찰	33
4.1 식종미생물의 종류에 따른 미생물 연료전지의 수소와 전기 생산	33
4.1.1 전기 생산	33
4.1.2 수소 생산	38
4.2 외부저항에 따른 전력생산 특성	41
4.3 연속식 미생물연료전지를 이용한 폐수처리 효율 및 전기 생산	51
제 5 장 결론	56
참고문헌	58

List of Figures

Fig.2.1 Conceptual diagram of microbial fuel cell.....	3
Fig.2.2 Type of Use mediator Microbial fuel cell	7
Fig.2.3 Three type of microorganisms and mediator	9
Fig.2.4 Photograph of BOD monitoring system which use a microbial fuel cell.....	17
Fig.2.5 Principle of BOD monutoring system using a microbial fuel cell	17
Fig.3.1 Photograph of dual chamber batch MFC system	22
Fig.3.2 Photograph of continuous MFC system	31
Fig.4.1 Voltages for three MFC systems seeded with different sludge (AS: activated sludge, AnS: anaerobic sludge, and HT-AnS: heat treated anaerobic sludge)	34
Fig.4.2 Internal resistance for three MFCs inoculated with different types of sludge	35
Fig.4.3 Open circuit potential for three MFCs inoculated with different types of sludge	36
Fig.4.4 Microbial activity, $(dV_{oc}/dt)_m$, of three MFCs inoculated with different types of sludge.....	37
Fig.4.5 Comparison of electricity conversion efficiencies for three types of seed sludge (AS, AnS, HT-AnS)	38
Fig.4.6 Cumulative hydrogen production from three MFCs seeded with different types of sludge	39
Fig.4.7 Percentage of hydrogen converted from COD in the MFCs seeded with different types of sludge	40

Fig.4.8 Voltage and current changes for different external resistances according to time.....	42
Fig.4.9 ORP in the anode compartment according to external resistance	43
Fig.4.10 Short circuit current changes according to the external resistance	45
Fig.4.11 Open circuit voltage(V_{oc}) changes according to external resistance	46
Fig.4.12 Maximum rate of open circuit voltage(V_{oc}) change according to external resistance.....	47
Fig.4.13 Changes of V_{oc}/SCC according to different external resistance.....	48
Fig.4.14 Internal resistance changes for microbial fuel cell with different external resistances.....	49
Fig.4.15 Power(mW) form MFCs according to external resistance.....	50
Fig.4.16 Voltage of Continuous MFC	52
Fig.4.17 Current of Continuous MFC	53
Fig.4.18 COD of continuous MFC	54
Fig.4.19 COD removal efficiency of continuous MFC	54
Fig.4.20 VSS of continuous MFC	55

List of Tables

Table 2.1 Microbial fuel cells inoculated with H ₂ or H ₂ S producing microorganism	11
Table 2.2 Case of using mediator MFC.....	15
Table 3.1 Characteristics of activated sludge and anaerobic sludge used for the study.....	22
Table 3.2 Composition of the solutions for the anode compartment of the MFC	24
Table 3.3 Characteristics of anaerobic sludge	26
Table 3.4 Composition of anodic medium and cathodic solution	26
Table 3.5 Initial condition of each reactors	28
Table 3.6 Composition of artificial wastewater for continuous MFC	30
Table 3.7 Initial condition of anaerobic sludge for continuous MFC.....	31
Table 4.1 Characteristics of the liquid in the anode compartment after complete the experiment	51

Abstract

Microbial fuel cell (MFC) is a kind of biochemical system which is converting chemical energy contained in organic matter into electrical energy using electrochemically active microorganisms. In order to produce electricity, the microorganisms in the anode chamber of MFC use organic matter as a fuel, and the electron from oxidation of organic matter is transferred into the external electrode through the electron transport system of the microorganisms. In the thesis, following topics were studied, i) influence of microorganisms types inoculated into the anode chamber of MFC on the hydrogen production, as well as electricity, ii) effect of external resistance on the electricity production, and iii) potential of a continuous membrane less MFC for wastewater treatment.

The performance of MFC inoculated with three types of microorganisms including activated sludge (AS), anaerobic sludge (AnS) and heat treated anaerobic sludge (HT-AnS) were compared. The coulombic efficiency, which is the efficiency converting from organic matter removed from the anode chamber into electricity, for HT-AnS was 56.7%, which was higher than 46.6% for AnS, as well as 13.1% for AS. From the anode chambers for three MFCs, hydrogen gas were also produced a lot, and the hydrogen yield from AnS was 4.07mol, which was higher than those of HT-AnS and AS. The high yield of hydrogen from organic matter was possible by the high biochemical activity of microorganisms and their abilities to degrade organic matter completely in the anode chamber. This shows the possibility for a novel hydrogen

production process with high yield of hydrogen. Total energy converting efficiencies for the MFCs inoculated with three different types of microorganisms were AnS, HT-AnS and AS in the order.

The effect of external resistance on the performance of MFC was also studied using batch MFC. The voltage observed from the MFC was dependent on the size of external resistance ranged from 50 to 803 Ω . The currents from the MFCs with different external resistances were gradually increased according to the operation time, and the maximum values were observed at the operation time ranged from 50 to 80 hours. The power output obtained from the MFCs with different size of external resistance were 412, 803, 107 and 5 Ω in the order. The results indicated that the external resistance was an important design parameter to be considered to optimize MFC process.

The potential of a membrane less continuous membrane less MFC for wastewater treatment was also studied. The voltage from the continuous MFC was only 0.02V in the early stage of the operation, and after 25days of the operation, the voltage, as well as current was rapidly increased. The maximum efficiency of the COD removal from the system was around 95%, and average 78%. The results indicated that the membrane less continuous MFC was a feasible process for the wastewater treatment if the process was optimized to maximize both removal of the organic and production of the electricity.

I. 서론

인간은 유기물로부터 생존에 필요한 에너지를 획득하지만 여전히 많은 양의 에너지를 함유한 잔류물을 자연으로 배출한다. 인간에 의해 배출되는 하폐수의 유기오염물질은 일반적으로 미생물의 축매작용 또는 화학약품을 이용하여 산화시켜 처리해왔다. 이러한 처리방법은 외부에너지를 필요로 하며 하폐수에 함유된 유기오염물질로부터 에너지를 회수함으로써 하폐수처리에 소요되는 비용을 절감하기 위한 혐기성소화를 이용한 메탄회수법, 소각 열회수법, 혐기성 발효 수소생산 등의 다양한 방법이 시도되어 왔다(Lay et al., 2003; Song et al., 2004; Angenent et al., 2004). 그러나 혐기성소화에 의한 메탄회수와 소각에 의한 열회수법은 지구온난화문제의 주범인 이산화탄소 등의 부산물을 배출한다는 단점을 가지고 있다. 혐기성발효에 의한 수소생산의 경우 연속발효시스템에서 수소생성균의 우점을 유지하기 어려우며, 생산할 수 있는 수소의 수율이 상업적으로 이용하기에는 너무 작다는 단점을 지니고 있다(Lay J.J., et al., 2003). 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)는 미생물의 축매작용을 이용하여 유기물에 함유된 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 지속가능한 기술이다(Angenent et al., 2004; Oh et al., 2005). 그러나 미생물연료전지는 최근에 연구가 새롭게 시작된 기술로서 아직까지 폐수에 함유된 유기오염물의 전기에너지로의 전환효율이 낮으며, 실용화를 위해서는 공정의 최적화와 관련된 다양한 연구가 추가적으로 필요한 실정이다. 폐수에 함유된 유기물로부터 전기와 수소를 동시에 생산하는 기술은 효율적인 에너지회수와 처리수의 수질이 우수하다는 측면에서 대단히 흥미롭다. Oh 등(2005)은 직렬로 연결된 혐기성수소발효와 미생물연료전지 공정으로부터 각각 수소와 전기를 생산할 수 있는 가능성을 보였다. Liu 등(2005)은 수소생산을 위하여 미생물연료전지의 양극반응조를 이용하였으며, 작은 양의 전기에너지를 투입하여 유기물로부터 얻을 수 있는 수소의 이론적 치에 근접하는 수율을 얻을 수 있음을 보였다. 그러나 양극반응

조에서 수소를 생산하는 기술은 기존의 미생물연료전지 시스템이 가진 여러 가지 기술적 한계들로 인하여 실용화가 쉽지 않다. 회분식 미생물연료전지의 음극반응조에서 종종 관측되는 수소발생은 에너지의 회수를 극대화하면서 미생물연료전지를 이용한 폐수처리를 동시에 가능하게 할 수 있다.

따라서, 본 논문에서는 활성슬러지, 혐기성소화슬러지 및 열처리한 혐기성소화슬러지 등 3종의 식종슬러지를 대상으로 음극반응조에서 수소와 전기에너지의 생산 특성에 대한 식종균의 영향을 조사하였으며, 외부저항의 크기에 따른 수소와 전기에너지 생산에 대한 연구를 수행하였다. 또한, 연속 미생물연료전지 시스템을 이용하여 폐수처리 및 전기에너지 생산에 대한 연구를 수행하였다.

II. 문헌연구

2.1 미생물연료전지 정의

미생물 연료전지 (Microbial Fuel Cell)는 유기물에 저장된 생화학적 에너지를 전기화학적으로 활성을 가진 미생물을 이용하여 전기 에너지로 변환시키는 장치이다(Fig 2.1). 미생물이 이용할 수 있는 전자 공여체를 연료로 사용하며 연료를 산화시킬 때 발생하는 전자를 전자전달계로부터 미생물 외부의 전극으로 전달하여 전기를 생산한다(Bruce E. Logan, John M. Regan, 2006).

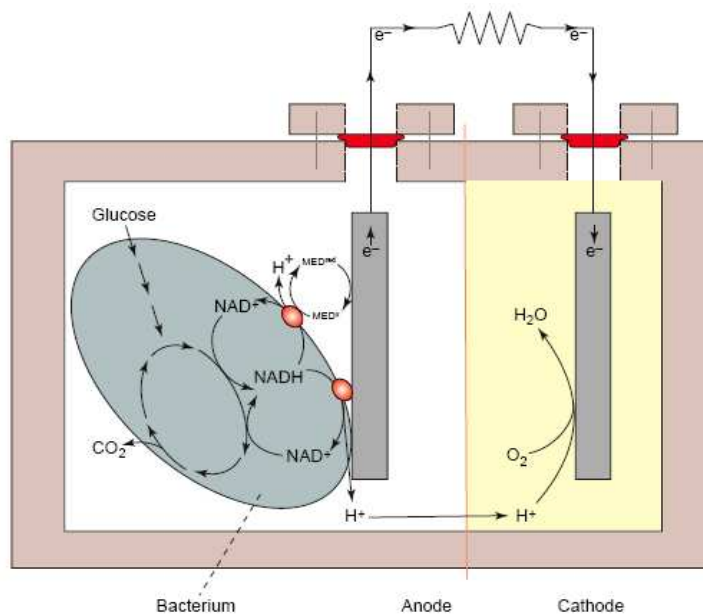


Fig.2.1 Conceptual diagram of microbial fuel cell

미생물연료전지는 음극과 양극으로 구성되며 그 사이에 양이온 교환막이 존재한다. 음극과 양극 반응조 내부에는 탄소 전극이 설치되어 있다. 음극반응조에는 미생물을 식중하고 유기물을 포함하는 연료를 공급해 준다. 양극반응조에는

전자전달 매개체를 주입하고 각 반응조를 외부저항이 연결된 도선을 이용하여 외부회로를 만들어준다. 음극반응조에서 전자는 외부회로를 통해 양극반응조의 전극으로 이동하고 수소이온은 양이온 교환막을 통하여 양극반응조로 이동하여 산소와 반응 후 물을 생성시킨다.

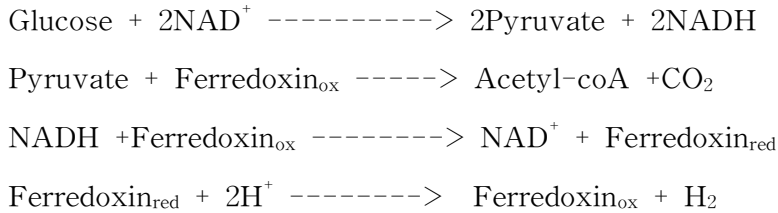
2.2 미생물연료전지의 전기생산 방식

미생물연료전지가 전기를 생산하는 방식은 다음과 같다. 미생물 대사 작용의 산물로 수소와 같은 연료를 생산하여 이것을 연료전지로 이동시켜 이용하는 방법과 음극반응조에서 미생물의 발효과정을 이용하여 발효생성물을 전극에 공급하는 방법 그리고 전기활동도가 큰 매개체를 이용하여 미생물 내부에서 생성된 전자를 전극으로 전달하는 방법, 마지막으로 매개체를 사용하지 않는 방법이 있다(김성현, 정선호, 2005).

2.2.1 미생물 반응조를 이용하여 수소를 생산하는 미생물 연료전지

E. coli, *Clostridium butyricum*, *Clostridium perfringens*, *Entobacter* 등의 여러 가지 절대혐기성 또는 임의성 미생물은 혐기성 조건에서 수소를 생산할 수 있다. 많은 효소가 탄수화물이 수소로 전환되는 과정 관여한다. 포도당 1mol은 Embden-Meyerhof 경로를 통해 2mol의 pyruvate와 NADH 2mol을 생산한다. Pyruvate는 pyruvate-ferredoxin oxidoreductase에 의해 산화되어 acetyl-CoA, CO₂, reduced ferredoxin을 생성한다. NADH-ferredoxin oxidoreductase는 NADH를 산화시키고 ferredoxin을 환원시킨다. 환원된 ferredoxin은 hydrogenase에 의해 다시 산화되어 수소를 생산한다(김성현, 정선호, 2005; R.Nandi et al., 1998). 이론적으로 혐기성 조건에서는 미생물에 의해 포도당

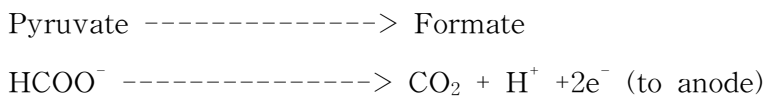
1mol로부터 4mol의 수소가 생산될 수 있다. 하지만 실제로는 약 1mol 정도의 수소가 생산되어 효율은 25%정도로 낮다. 따라서 수소발생량을 향상시키기 위해서는 수소생산이 가능한 새로운 미생물을 찾거나, 수소생산 수율을 증가시킬 수 있는 공학적인 방법을 찾아야한다. 그리고 기질로 사용되는 포도당의 가격이 비싸기 때문에 이를 대용할 새로운 탄수화물을 개발하는 것도 중요하다.



2.2.2 반응생성물을 직접 이용하는 미생물연료전지

작동방식은 상기한 2.2.1과 비슷하지만 미생물의 반응생성물을 따로 이동시키는 것이 아니라 전극에서 직접 이용하는 방식이다. 수소 생산 미생물을 식종한 뒤 백금으로 코팅된 전극을 넣어 전극위에 미생물을 고정시킬 수 있다. 발효작용은 전극의 표면에서 일어나며 발효 생성물이 전극에서 바로 이용될 수 있다. 대부분 수소를 연료로 사용하지만 다른 물질의 사용도 가능하다. Pyruvate의 경우 E-M 경로에 의해 생성된 다음 pyruvate-formate lyase에 의해 formate로 산화되고 formate는 전극에서 이용가능하다.

pyruvate-formate lyase



최근 미생물 연료전지에서는 황산염을 환원시키는 미생물에 주목하고 있다

(Kim et al., 2005). 황산염 환원 미생물인 *Desulfovibrio desulfuricans*는 황산염이 풍부한 토양이나 수계에 서식한다. 기질을 산화분해 할 때 생성되는 전자의 수용체로 황산염을 이용하며, 반응물로 Pyruvate와 sulfide를 생산한다. 황화합물은 전극에서 산화되어 황산염이 되거나 혹은 thiosulfate로 된다.

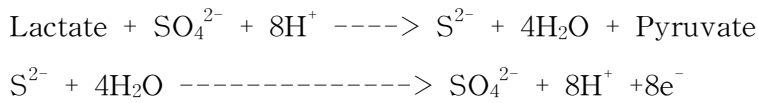


Table 2.1은 미생물과 기질, 발효생성물, 전극재료를 나타낸다.

Table 2.1 Microbial fuel cells inoculated with H₂ or H₂S producing microorganism

Microorganism	Substrate	Fermentation Product	Fuel cell voltage	Anode
<i>Clostridium butyricum</i>	waste water	H ₂	0.62V (at 1Ω)	Pt-blackened Ni
<i>Clostridium butyricum</i>	molasses	H ₂	0.66V (at 1Ω)	Pt-blackened Ni
<i>Clostridium butyricum</i>	lactate	H ₂	0.60V (oc)	Pt-black
<i>Enterobacter aerogenes</i>	glucose	H ₂	1.04V (oc)	Pt-blackened stainless steel
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	dextrose	H ₂ S	0.93V (oc)	Graphite, Co(OH) ₂ impregnated

(김성현, 정선희, 2005)

2.2.3 매개체를 이용한 미생물연료전지

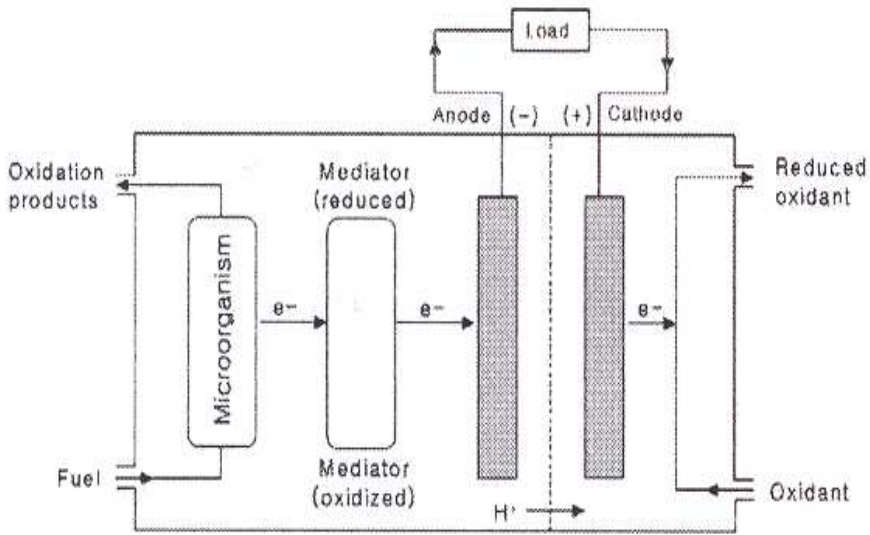


Fig.2.2 Conceptual diagram of a microbial fuel cell using a mediate

(김병홍 et al., 2005)

Fig.2.2와 같이 산화된 매개체는 미생물 내부로 침투하여 기질산화에 의해 생성된 전자를 받아들이고 환원된다. 그리고 미생물 내부에서 빠져나와 전극으로 전자를 전달해 주고, 다시 산화되어 전자를 운반하는 역할을 한다.

전극으로 전달된 전자는 외부회로를 통해 양극으로 이동하며 음극에서 생성된 양성자는 양이온 교환막을 통해 양극반응조로 이동한다. 양극반응조에서 전자 수용체로 산소를 사용할 경우 양성자와 전자를 받아 환원되어 물이 생성된다.

이러한 방식의 연료전지의 효율은 매개체에 의해 크게 영향을 받는다. 이상적인 매개체의 조건으로는 미생물의 세포막을 자유롭게 통과할 수 있어야 하며,

매개체의 산화-환원전위는 대사산물로부터 전자를 받을 수 있을 만큼 양의 값을 가지고, 충분한 전압을 나타낼 수 있어야 한다. 그리고 미생물의 대사과정을 방해해서는 안 되며, 화학적으로 안정하고 용해도가 충분하여야 한다. 환원된 매개체는 전극에서 산화속도가 매우 빨라야 한다(Jang et al., 2003). 많은 유기물질과 유기 금속화합물이 매개체로 사용되어왔다. 그 중 Thionin은 가장 많이 사용되고 있으며 viologen, indophenol, naphthoquinone, phenazine 계통의 화합물도 매개체로 활용되고 있다(김성현, 정선호, 2005; Tanaka et al., 1983).

미생물과 매개체를 반응조의 전해질 용액에 현탁시키는 것 보다 전극에 고정시킬 경우 전극의 전자전달이 효과적으로 일어나 미생물연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 음극반응조의 전극표면에 매개체와 미생물을 동시에 고정시키는 것이 가장 효율적이다. 하지만 매개체를 미생물 내부에 전자를 고정시키는 것은 매우 어렵기 때문에 실제로는 매개체나 미생물 중 하나만 전극에 고정시키는 방법을 이용한다.

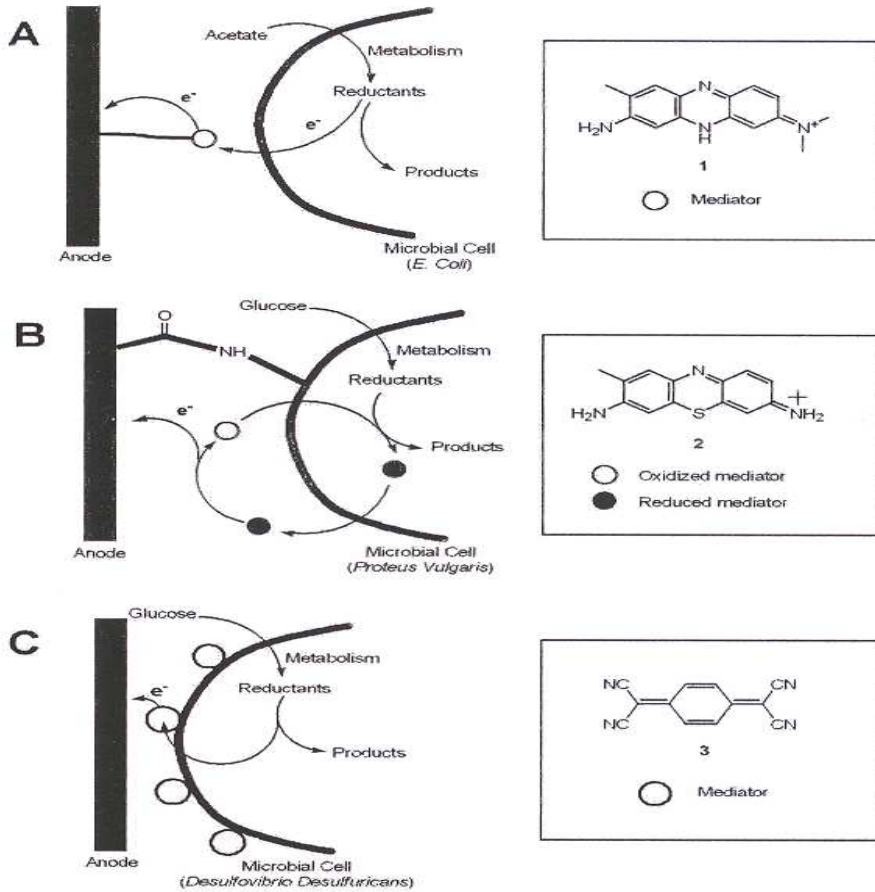


Fig.2.3 Three types of mediator for microbial fuel cell(김성현, 정선희, 2005)

Fig.2.3 A는 미생물은 현탁시키고, neutral red라는 매개체를 전극에 고정시켜 미생물이 전극으로 전자전달이 가능하게 하였다. 매개체는 흑연의 카르복실기와 매개체의 아미노기 사이의 공유결합을 통해 전극에 고정되었다. 미생물이 전극의 표면에 부착하여 매개체와 접촉을 한 뒤 전자전달이 일어난다. Fig.2.3 B는 미생물을 전극에 고정시키고 매개체는 용액에 현탁시켜 놓은 방법이다. 미생물의 고정 역시 흑연의 카르복실기와 미생물의 아미노기 사이의 공유결합에 의해 일어난다. 매개체가 전극표면에 접근하여 고정된 미생물로부터 전자를 받으면서 전자가 전달된다. 전극에 미생물을 고정시킨 경우 그렇지 않은 경우에

비해 전류가 높게 나타나며 전압의 안정성이 향상된다. Fig.2.3 C는 미생물의 표면에 매개체를 고정시켜 미생물과 매개체가 같이 작동하도록 한 경우이다. 아래 Table 2.2 는 매개체를 이용한 미생물 연료전지의 대표적인 예이다.

Table 2.2 Performance of microbial fuel cell with mediator (김성현,정선호, 2005)

Microorganism	Substrate	Mediator	Voltage	Current or current density	Anode
<i>Pseudomonas methanica</i>	methane	1-naphthol-2-sulfonate indo-2,6-dichlorophenol	0.5~0.6 V (oc)	2.8 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (at 0.35 V)	Pt-black 12.6 cm^2
<i>Escherichia coli</i>	glucose	methylene Blue	0.63 V (oc)	-	Pt, 390 cm^2
<i>Proteus vulgaris</i> <i>Bacillus dsubtilis</i> <i>E. coli</i>	glucose	thionine	0.64 V (oc)	0.8 mA (at 560 Ω)	Reticulated vitreous carbon, 800 cm^2
<i>Proteus vulgaris</i>	glucose	thionine	0.35 V (at 100 Ω)	3.5 mA (at 100 Ω)	Reticulated vitreous carbon, 800 cm^2
<i>Proteus vulgaris</i>	sucrose	thionine	0.35 V (at 100 Ω)	3.5 mA (at 100 Ω)	Carbon
<i>E. coli</i>	glucose	thionine	0.39 V (at 560 Ω)	0.7 mA (at 560 Ω)	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> <i>Streptococcus lactis</i>	glucose	Fe(III)EDTA	0.2 V (oc)	90 μA (at 560 Ω)	-
<i>Erwinia dissolvens</i>	glucose	Fe(III)EDTA	0.5 V (oc)	0.7 mA (at 560 Ω)	-
<i>Proteus vulgaris</i>	glucose	2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone	0.75 V (oc)	0.45 mA (1 k Ω)	Graphite felt, 1g (0.47 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
<i>E. coli</i>	acetate	neutral red	0.25 V (oc)	1.4 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (sc)	Graphite, 100 cm^2
<i>E. coli</i>	glucose	neutral red	0.85 V (oc)	17.7 mA (sc)	Graphite felt, 12g (0.47 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
<i>E. coli</i>	glucose	2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone	0.53 V (at 10 k Ω)	0.18 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (sc)	Glassy carbon, 12.5 cm^2

oc: open-circuit measurements
sc: short-circuit measurements

2.2.4 매개체를 사용하지 않는 미생물 연료전지

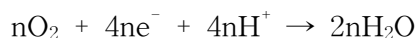
대부분의 미생물은 절연성이 높은 세포 외 구조를 가지고 있으며, 대부분 세포의 원형질막에서 전자전달반응이 이루어진다. 따라서 미생물 내부의 전자전달을 외부로 유도하기가 어렵다. 미생물의 전자전달계로부터 전극으로 전자를 전달하기 위해서는 매개체를 필수적으로 사용해 왔다(Kim et al., 2005; Tanaka et al., 1983). 산화된 매개체는 미생물의 전자전달 시스템에 접근하여 환원된 후 미생물 외부로 빠져나와 전극의 표면에서 다시 산화되어 전극에 전자를 전달한다. 그러나 대부분의 전자전달 매개체는 난분해성으로서 2차오염의 원인이 될 수 있고, 장기간 사용 시 전극에 접촉되어 전극의 효율을 떨어뜨릴 수 있다. 방향족 화합물인 매개체를 사용하면 미생물에게 독성이 될 수 있으며, 대부분의 매개체는 고가이기 때문에 미생물의 활성측정 등 특수한 목적 외에는 산업화된 예를 찾아볼 수 없다(Pachett et al., 1997; Kim et al., 2005). 불용성인 제2철 화합물을 전자수용체로 이용하여 혐기성 상태에서 성장하는 많은 종류의 미생물들이 분리되고 있다(Bowman, 1997; Caccavo et al., 1994; 1996; Green et al., 1997; Liu et al., 1997; Logan et al., 1996; Lovely, 1993; Nealson and Saffarini, 1994; Slobodkin et al., 1997). 황산염 환원 미생물들은 전자수용체를 세포내로 이동시키는 대신 전자를 세포 밖으로 전달하기 위한 cytochrome을 가지고 있다(Myers and Myers, 1992; Seeliger et al., 1997).

철 환원 세균의 일종인 *Shewanella putrefaciens*, *Geobacteraceae* 등은 혐기성 조건에서 배양 시 전기화학적인 활성을 나타내며 미생물연료전지에서 lactate를 산화시키면서 매개체가 없이 직접 전기를 발생시키는 것이 확인되었다. 주입된 기질의 농도에 비례하여 전류를 발생시키는 것으로 나타났다. 이와 같은 특성을 지닌 미생물을 사용하면 연속적인 전력생산이 가능한 무매개체 미생물연료전지의 개발이 가능한 것으로 나타났다(Kim et al., 1999; Kim et al., 2005). 금속염 환원 미생물은 이용할 수 있는 기질이 lactate, pyruvate 등으로 한정되어 있기 때문에 다양한 적용성을 가진 무매개체 미생물연료전지를 개발

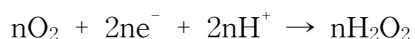
하기 위해서는 폐수의 유기물을 연료로 사용하면서 이를 제거할 수 있는 폐수 처리에 적용이 가능한 미생물 군을 확보해야한다.

2.3 미생물 연료전지의 양극반응

미생물연료전지는 미생물의 전기화학적 반응을 이용하여 미생물이 연료로 이용하는 기질의 화학적 에너지를 전기에너지로 변환시킨다. 미생물이 사용할 수 있는 기질로는 유기물이 있다. 미생물은 유기물의 분해 작용을 통해 전기를 생산하기 때문에 폐수의 유기물 농도를 측정할 수 있는 센서로서 응용이 가능하다. 미생물연료전지의 전기화학적 반응에 영향을 미치는 요소들은 다음과 같다. 미생물의 연료 산화속도, 미생물이 전극에 전자를 전달하는 속도, 전자가 음극전극에서 양극전극으로 이동하는 속도, 수소이온의 공급속도, 산소의 공급속도와 양극의 산소 환원 촉매 능력 등이 있다(Jang et al., 2003; Kim et al., 2003). 산소 공급반응은 미생물연료전지의 양극반응조 반응이며 이 반응의 overall reaction은 다음과 같다.



또는



위의 반응을 최적화하기 위해서는 음극반응에서 전달되는 전자와 수소이온의 소비되는 양에 제한이 되지 않는 산화제(산소)를 공급해야 한다. 하지만 수용액에서 산소의 용해도가 낮기 때문에 양극반응조의 반응이 제한받을 수 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 양극반응조의 전극에 매개체를 사용하거나 금속이나 산화환원 효소를 이용하여 전극을 코팅한다.

양극반응조에서 매개체를 사용할 경우 미생물의 세포외부에서 전자전달에는 관여하지 않지만 전극의 산소에 대한 반응속도를 증가 시킬 수 있다. 매개체 중 methylene blue는 수용액 상태로 제조하거나 전극에 고정시켜서 사용할 수 있다(Allen and Benetto, 1993). 다른 매개체로는 ferricyanide (hexacyanoferrate)가 많이 사용되어 왔다(Jaffari and Turner, 1997). 금속으로 전극을 코팅한 경우 금속이 가지고 있는 촉매 활성을 이용하여 산소와 전자, 수소이온이 반응할 경우 활성화 에너지를 낮추는 효과가 있다(Xue et al., 2000). 그러나 금속이 코팅된 전극의 표면적을 감소시키거나, metal oxide가 생성 될 경우 촉매활성이 저해될 수 있다. 전극을 금속으로 코팅하는 경우 주로 사용되는 금속으로는 백금이 있다. 백금과 같은 역할을 하는 것으로 전극의 표면에 산화환원 효소를 이용하기도 한다. 효소는 재생이 가능하지만 최적의 온도를 유지해야 하고, 적정 온도가 유지되지 않을 경우 활성이 떨어질 수도 있다. Lanne 등 (1984)이 처음 미생물연료전지에 ascorbate oxidase, laccase 등의 효소를 사용하였는데 이 효소들은 dioxygen을 4개의 전자와 반응시켜 물로 환원시킨다(Palmore and Kim, 1999; Kim et al., 2003). 곰팡이 유래의 lactase를 2.2%-azionbis (3-ethyl benzothiazoline-6-sulfonate diammonium salt)와 함께 전극에 코팅하여 미생물 연료전지에 사용하였다(Palmore and Kim., 1999). 한편 c-type cytochrome(Cyt c)이 heme을 가지고 있는 단백질이고 산화환원 단백질의 전자전달을 매개할 수 있기 때문에 Cyt c를 미생물 연료전지에 적용시킨 사례도 있다(Kats et al., 1999, Kim et al., 2003).

2.4 폐수처리용 미생물 연료전지

혐기성 조건에서 전자수용체로 산화된 형태의 금속이온을 이용해서 성장하는 금속염 환원세균이 있다. 금속염 환원세균 중 철 환원세균의 경우 전자수용체로 산화 제2철 [Fe(III), ferric ion]을 사용하는데 ferric ion은 중성에서 불용성이기 때문에 성장을 위해 세포외부로 전자를 전달 할 수 있는 메커니즘을 가지고 있다고 알려져 있다(Myers and Myers, 1992, 1993; Kim et al., 2003). 다양한 기질이용성을 가지고 있는 철 환원세균을 이용한다면 쉽게 미생물연료전지를 구성할 수 있다. 이러한 미생물연료전지는 폐수에 포함된 전기화학활성을 가진 미생물들이 발효성 미생물과 공생관계를 구성할 것으로 예상된다. 미생물들의 상호 공생관계를 이용하면 매개체가 필요 없는 무매개체형 미생물연료전지를 운전할 수 있다.

현재 폐수의 유기물을 처리하기 위해 일반적으로 활성슬러지법이나 혐기성 소화법을 이용한 메탄발효법을 사용한다. 하지만 미생물연료전지를 폐수처리 공정으로 이용할 수 있다면 폐수의 처리와 함께 미생물이 가진 일부 에너지를 전기에너지로 전환할 수 있다. 활성슬러지법으로 폐수를 처리 할 경우 수소의 산화환원전위 ($2H^+/H_2$, -0.42 V)를 기준으로 하여 산소를 최종 전자수용체로 사용할 경우 ($1/2\text{ O}_2/H_2\text{O}$, $+0.82\text{ V}$) 약 1.24 V 의 전기 에너지가 발생한다. 하지만 미생물연료전지에서 0 V 수준의 전자전달체가 작용된다면 동일한 수소로부터 약 34%가 미생물 성장에 필요한 에너지로 전환되고 나머지 66%는 전기 에너지로 전환시킬 수 있다. 현재 시설용량 1만 톤 이상 하수종말처리장에서 발생하는 슬러지는 2003년 7월부터 육상매립이 금지되었다. 육상 매립의 차선책으로 해양 투기 등이 강구되고 있으나 이것은 심각한 해양 환경오염을 야기할 수 있다. 현재 슬러지 발생량 중 소각으로 처리되는 것은 전체 발생량의 약 10% 수준이지만 육상매립의 금지와 해양 투기의 환경오염 문제 등을 고려한다면 향후 소각으로 슬러지를 처리할 것으로 판단된다(Kim et al., 2003). 현재 슬러지의 소각 처리는 톤당 약 55,000원이 소요되는 것으로 보고되었지만(2001년 환

경부 집계자료), 이것은 수분이 포함되지 않은 100%고형 슬러지를 대상으로 산출된 금액이다. 함수율이 약 80%인 슬러지의 운반 및 탈수 과정 등을 고려한다면 1톤당 약 25만원이 소요된다(Kim et al., 2003). 이것을 전국 하수슬러지 발생량으로 환산할 경우 하루 약 14억원이 소요된다(2002년 환경부 집계자료). 그러므로 미생물연료전지가 폐수처리장치로서 개발된다면 슬러지처리의 막대한 경비를 절감할 수 있으며 부가적으로 전기에너지 또한 얻을 수 있게 된다. 미생물연료전지를 폐수처리에 적용하기 위해서는 연료전지에 필수적으로 사용되고 있는 양이온교환막을 대체하거나 제거하고 운전할 수 있어야 한다. 현재 대부분의 미생물연료전지에는 양이온 교환막이 사용되고 있는데 가격이 1m²당 약 \$1000로서 상당히 고가이다. 이러한 막을 폐수처리장치에 사용하게 된다면 현재 하수처리장의 활성슬러지법과 같은 크기에 적용한다면 경비를 감당할 수 없게 될 것이다(Kim et al., 2003). 그러므로 미생물연료전지를 효율적인 폐수처리장치로 완성하기 위해서는 염가의 막을 사용하거나 혹은 막을 제외한 새로운 개념의 미생물연료전지의 개발이 필요하다.

2.5 미생물연료전지의 연구동향

미국 우주항공국에서 우주선의 폐수를 처리하기 위한 방안으로 미생물연료전지를 개발 하였고, 일본, 독일, 영국 등에서 연구개발 중에 있다. 하지만 미생물연료전지를 구성하는 필수요소인 매개체의 단점으로 인해 미생물연료전지는 laboratory - scale에서만 가능하였고 산업화된 예가 전혀 없었다.

우리나라의 한국과학기술연구원 연구팀에서는 금속염 환원미생물인 *Shewanella putrefaciens*가 세포 외부에 존재하는 전자수용체에 직접 전자를 전달 할 수 있는 점에 착안하였다. 전기화학적 기법인 cyclic voltametry (CV)를 사용하여 whole cell이 직접 전극과 전자전달 반응을 할 수 있다는 사실을 발견하였다. 이러한 기작을 이용해서 미생물이 매개체 없이 직접 전자를 전달 할 수 있는 무매개체형 미생물연료전지 (mediator - less microbial fuel cell)를 개발하였다.

이와 같은 배경에서 시작된 무매개체 미생물연료전지는 최근까지 폐수의 유기물을 연료로 사용하면서 높은 전류를 발생하는 미생물연료전지가 개발됨에 따라 실용화의 가능성이 제기되었다. 미생물연료전지는 폐수 속에 포함된 생물학적으로 분해 가능한 유기물을 모두 처리 할 수 있으며, 분해과정에서 전기에너지를 생성할 수 있는 차세대 폐수처리 장치로써 잠재성이 매우 크다. 미생물연료전지는 폐수 속에 포함된 특정오염물질을 측정할 수 있는 센서뿐만 아니라 BOD 계측기, 독극물 모니터링 센서로 이미 개발되어 실용화가 되어 있는 상황이며, 폐수처리 장치로도 다양한 연구가 진행되고 있다. BOD 센서는 미생물에 의해 소모되는 용존산소량의 변화를 측정함으로써 BOD 농도를 측정하는 원리를 이용한 것이다. BOD 센서 외에 수질의 독성을 경보하는 장치로 물고기, 질산화 박테리아 등을 이용한 생물경보장치가 있다. 최근 미생물연료전지를 센서로 이용한 새로운 형태의 수질경보장치가 국내에서 세계최초로 개발되어 세계의 주목을 받고 있다(박형수, 2007). 아래의 Fig 2.4와 2.5는 미생물연료전지를 이용한 BOD센서와 그 원리를 나타내고 있다.



Fig 2.4 Photograph of BOD monitoring system which use a microbial fuel cell



Fig 2.5 Principle of BOD monitoring system using a microbial fuel cell

2.6 미생물의 에너지 대사 작용

에너지 대사는 생물체 내에서 일어나고 있는 에너지의 획득·전환·저장·이용과 같은 생물계에서의 에너지 흐름을 말하며, 에너지교대(交代)라고도 한다. 생물은 항상 새로운 생체성분을 합성하고, 그것을 이용하여 세포구조와 그 외의 고차원적 구조를 유지하고 있다. 그래서 생물은 에너지가 필요하고, 또 성장·증식·운동·발광 등 에너지를 필요로 하는 많은 일도 하고 있다. 생물이 이용하는 직접적인 에너지는 고(高)에너지화합물이라고 하는 물질이다. 이런 물질에는 아데노신삼인산(ATP), 아데노신이인산(ADP), 크레아틴인산, 아르기닌인산, 이인산, 아세틸인산, 포스포에놀피루브산, 폴리인산, 티오에스테르 등이 있다. 다만 크레아틴인산, 아르기닌인산, 폴리인산은 각각 고등동물, 무척추동물, 미생물의 포스파겐으로서 ATP의 저장창고와 같은 역할을 하고 있다. 이들 고에너지화합물 중에서 특히 중요한 ATP는 모든 생물에 들어 있어서 단백질·핵산의 생합성, 근육수축 등 생체의 중요한 반응에 참가하고 있다. 즉 에너지대사란 생체의 물질대사(신진대사)를 에너지의 입장에서 본 것으로서, 여기에서는 생물계의 에너지를 ATP와 거의 같은 뜻으로 취급하기로 한다. ATP를 고에너지화합물이라고 하는 것은 1mol의 ATP가 가수분해되어 ADP, 나아가서는 AMP(아데노신 일인산)가 될 때에 각각 약 8kcal의 에너지를 방출하기 때문이다. 보통의 가수분해에 의해 생기는 에너지는 2~4kcal이다. 이 에너지는 주로 효소의 촉매작용에 의해 생화학반응에 유효하게 사용된다. 그 결과 발생한 ADP와 AMP는 발효(發酵; 解糖)나 호흡, 포스파겐키나아제와 같은 생물 독자의 에너지 변환계(變換系)에 의하여 ATP로 재생된다. ATP의 합성은 그 대부분을 광합성과 산화적 인산화에 의존하고 있다. 광합성에서 빛에너지는 광양자(光量子)로서 엽록소(클로로필)와 카로티노이드 등의 동화색소를 들뜬 상태로 되게 한다. 이 들뜬에너지는 시토크롬이 관여하는 산화환원반응에 의하여 NADPH(수소수용체의 조효소)가 NADP로부터 만들어지는 것과 동시에 엽록체의 막 안팎에 양성자의 전

기화학적 기울기가 형성되고, ATP합성효소가 ADP로부터 ATP를 합성한다. 이와 같이 빛에 의해 직접 ATP가 생기는 반응을 광인산화반응이라 하며, 고등녹색식물과 각종 조류(藻類)·광합성세균에 의해 행해지고 있다. ATP의 일부와 NADPH는 이산화탄소를 동화하여 포도당을 합성하는 데 쓰인다. 산화적 인산화는 NADH와 같은 호흡기질(呼吸基質)의 산화와 시토크롬이 관여하는 산화환원반응에 의해 미토콘드리아막 안팎에 양성자의 전기화학적 기울기가 형성되고, 광합성의 경우와 마찬가지로 양성자 수송 ATP합성효소가 ATP를 합성한다. 발효나 해당은 기질 수준의 인산화라고 하며 이것은 에너지 획득의 보다 원시적인 형태인데, 광합성능(光合成能)이 없는 동물계에서 널리 행해지고 있으며, 또한 산화적 인산화의 앞 단계이기도 하다. 예를 들면 1분자의 포도당 분해에 의해서 발효에서는 2분자, 산화적 인산화에서는 38분자의 ATP가 생성된다. ATP획득 형식은 이 밖에도 불완전한 산화에 의한 산화적 발효, 산소 대신에 무기화합물인 황산이나 질산이 최종전자수용체가 되는 황산화·질산화 호흡을 하는 종의 미생물에서 발견되고 있다. 이와 같이 만들어진 ATP는 단백질이나 핵산 등 생체물질의 에너지를 요구하는 생합성반응에 쓰인다. 이것은 ATP의 화학적 이용인데, 물리적 이용도 알려져 있다. 예를 들면 근수축의 에너지원으로서 ATP는 없어서는 안 될 물질이다. 근육 속에 함유되는 단백질의 70%를 차지하는 액토미오신이 ATP와 마그네슘 및 칼슘이온과 작용하여 근육을 수축·이완시킨다. ATP는 무기 이온을 외계로부터 세포 안으로 적극적으로 흡수하는 데에도 쓰이고 있다. 이것을 능동수송이라고 하며, 잘 알려진 것으로는 신경세포 등에 존재하면서 ATP의 가수분해에 따라 나트륨이온과 칼륨이온을 막의 안팎에서 교환하는 Na·K-ATP가수분해효소, 근소포체(筋小胞體)에 존재하여 칼슘이온의 수송에 관여하는 Ca-ATP가수분해효소가 이러한 반응에 관여하고 있다. ATP는 또한 개똥벌레 등 생물발광의 루시페린을 함유하는 발광물질계의 중요한 에너지원이 되고, 전기뱀장어 등에서 볼 수 있는 생물발전(生物發電)의 에너지원이 되기도 한다. 바이오리액터는 생체의 ATP대사를 공업적으로 이용하려는 것으로, 효모의 해당계(解糖系)를 이용하여 의약품의 합성 등 매우 높은

수율(收率)로 실용화되고 있다. 또한 생체는 음식물 속의 탄수화물·지방·단백질에 들어 있는 화학적 에너지를, ATP대사계에 의해 생체의 화학적 또는 역학적 일에 이용하고 있다. 음식물 속의 에너지는 그 대부분이 최종적으로는 열이 된다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

3.1 식종 미생물의 종류에 따른 미생물 연료전지의 수소와 전기 생산

3.1.1. 식종균 및 배지

본 연구에서는 활성슬러지, 혐기성 소화슬러지, 열처리한 슬러지를 식종균으로 사용하였다. 이때 활성슬러지는 B광역시 S 하수종말처리장에서 채취하였으며, 혐기성 소화슬러지는 N 하수종말처리장에서 채취하였다. 열처리 슬러지는 혐기성 슬러지의 일부를 100℃에서 2시간동안 열처리하여 준비하였다. 활성슬러지와 혐기성슬러지의 물리화학적 특성이 Table 3.1에 나타나 있다. 실험을 시작하기 전 음극반응조의 미생물을 위한 배지와 양극반응조의 전해액을 미리 제조 하였다. 음극반응조의 배지는 1L에 0.09 g NH₄Cl, 0.15g CaCl₂·2H₂O, 0.33 g KCl, 0.3 g NaCl, 3.15 g MgCl₂·6H₂O, 0.027 g K₂HPO₄ 그리고 0.5 g 효모추출물을 넣어 제조하였다. 그리고 음극반응조의 미생물을 위한 기질로 포도당을 사용하였다. 알칼리도 용액은 NaHCO₃를 이용하여 500mg/L (as CaCO₃)의 농도로 첨가하였다. 양극 전해액은 100mM의 hexacyanoferrate, 50mM의 인산 완충용액, 500mg/L의 NaCl 용액을 혼합하여 제조하였다.

Table 3.1 Characteristics of activated sludge and anaerobic sludge used for the study

Type of inoculum	pH	Cond. (mS)	SCODcr (mg/L)	TCODcr (mg/L)	TS (g/L)	VS (g/L)	VSS (g/L)
Activated sludge	6.92	4.11	170.21	1762	7.60	5.62	5.30
Anaerobic sludge	7.28	7.12	775.41	-	40.53	29.87	22.13

3.1.2 장치 및 운전

Fig.3.1은 본 연구에 사용된 회분식 미생물 연료전지의 사진이며 음극과 양극으로 이루어져 있고 각각의 부피가 900ml이다. 음극과 양극 반응조에는 woven graphite felt 전극(1 × 12 × 5cm, grade WDF, National Electrical Carbon products, Inc, Fostoria, Ohio)을 설치하였다. 음극 전극은 250Ω의 외부 저항을 연결한 도선을 이용하여 양극 전극과 연결하였다. 음극과 양극 반응조는 두개의 플라스틱 관을 통해 연결하였으며 관 중앙에 양이온교환막(Nafion 117, Dupont Co., USA)을 설치하였다.



Fig.3.1 Photograph of dual chamber batch MFC system

Table 3.2에 나타나 있듯이 세 가지 종류의 미생물을 각 미생물연료전지의 음극반응조에 식종 하였다. 그리고 배지, 알칼리도 용액, 포도당, 초순수를 첨가하였다. 음극 반응조의 초기 pH는 약 7.5였고, 전기전도도는 5.6 ~ 6.2mS 이었다. 음극반응조의 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 이용하여 5분 동안 세척하여 주었다. 혐기성 상태를 유지시키기 위해 음극반응조의 뚜껑을 밀봉하고

교반기를 이용하여 90 ~ 120 rpm의 속도로 교반시키고 온도는 25°C로 유지하였다. 양극반응조에는 전기화학적인 매개체 역할을 하는 양극전해액 900ml를 주입하였다. 양극 반응조의 초기 pH는 약 7.2였고, 전기전도도는 32.8 ~ 33mS 이었다. Digital multimeter (Keithely, 2700)를 컴퓨터와 연결한 후 전압의 변화를 관찰하였다. 실험 중 개회로 전압(V_{oc})의 분석을 위해서 연결된 외부저항을 제거하고 음극반응조와 양극반응조의 전류를 측정하였다.

Table 3.2 Solutions for the anode compartment of the MFC

Condition	Acitivated sludge (AS)	Anaerobic sludge (AnS)	Heat treated anaerobic sludge (HT - AnS)
Seed sludge (mL)	500	130	130
Medium (mL)	50	50	50
Alkalinity solution (mL)	50	50	50
Glucose (g)	0.42	0.42	0.42
Deionized water (ml)	280	750	750

3.1.3 분석 및 해석

음극반응조의 바이오가스 생산은 lubricated glass syringe를 이용하여 분석하였다. 구성물 중 수소는 열전도도 검출기와 stainless-steel 컬럼(Molecular sieve 5A), carrier가스는 질소를 이용하는 gas chromatography (Gow Mac series 580)를 이용하여 측정하였다. 생산된 수소 가스의 부피는 표준상태로 온도와 기압을 보정하여 계산하였다. 미생물 연료전지에서 발생하는 전력(Power, W)은 전류(Current, A)와 전압(Voltage, V)을 이용하여 계산하였다. 반응조의 내부저항은 V_{oc} (open circuit potential)에서 I_{sc} (short circuit current)를 나누

어서 계산하였다. 전하량은 전류를 시간에 대하여 적분하여 계산하였으며 쿨롱 효율 (coulomb efficiency) 은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$CE = Q/Q_{Ti}$$

- Q_{Ti} (기질의 이론적인 전하량) = $4F \times S \times V/32$
- F (Fraday 상수) = 96,485C/mole of electron
- S : COD제거농도 (g/L)
- V : 음극반응조의 부피 (L)

포도당을 예를 들어 쿨롱효율을 계산하면 $Q_{Ti} = 96,485$ (C/mole of electron) \times COD (g/L) \times 4 (mole of electron/mole of O_2) \times 0.9 (L) / 32 (g O_2 /mole of O_2) 이 된다. COD는 Standard method의 증크롬산칼륨법으로 분석하였고 SS와 VSS는 수질환경공정시험법의 유리섬유 여지법을 이용하여 분석하였다.

3.2 다양한 외부저항에 따른 전력 생산 특성

3.2.1 식종균 및 배지

미생물은 B광역시 N 하수종말처리장의 혐기성 소화조에서 슬러지를 채취하였으며 음극반응조에 식종하였다. 실험시작 전에 음극반응조의 미생물을 위한 배지와 양극반응조의 전해액을 미리 준비하였다. 식종한 미생물의 성상은 아래 Table 3.3에 나타나 있으며 배지와 전해액의 구성은 아래 Table 3.4와 같다.

Table 3.3 Characteristics of anaerobic seed sludge

	pH	SCODcr (mg/L)	TCODcr (mg/L)	Alkalinity as CaCO ₃	VSS (g/L)
Anaerobic sludge	7.61	1,315.61	11871.39	4849	17.8

Table 3.4 Composition of anodic medium and cathodic solution

Anode	Cathode
- Anaerobic Sludge	
- Medium (solution I 50ml + solution II 10ml + solution III 50ml + solution IV 20ml per 1L)	
① solution I (nutrient)	- Cathodic solution
K ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O 0.96g, NaCl 2.43g, NH ₄ Cl 3.3g, MgCl · 6H ₂ O 5.1g, CaCl ₂ 1.2g per 500ml	NaCl 0.5g, K ₂ HPO ₄ 1.26g, KH ₂ PO ₄ 0.42g, K ₃ [Fe(CN) ₆] 32.925g per 1L
② solution II (trace element)	
MnCl ₂ 0.03g, NiCl ₂ · 6H ₂ O 0.02g, ZnSO ₄ · 7H ₂ O 0.1g, CuCl ₂ · 2H ₂ O 0.01g, CoCl ₂ · 6H ₂ O 0.2g, H ₃ BO ₃	

0.3g

NaMoO₄ 0.03g per 1L

③ solution III (buffer)

NaHCO₃ 10.656g per per 500ml

④ solution IV (substrate)

glucose 0.42g/L get 3.78g

glucose/200ml water

3.2.2 장치 및 운전

본 연구에서는 미생물연료전지의 외부저항에 따른 전력생산효율을 알아보기 위하여 다섯 개의 회분식 반응조에 각각 다른 값의 외부저항을 설치하였다. 회분식 반응조는 음극반응조와 양극반응조로 나누어져 있으며, 두 반응조 사이에는 양이온 교환막 (Nafion 117, Dupont Co. USA)을 설치하였다. 각 반응조의 부피는 0.9L였으며, 상부의 여유 공간은 0.3L이다. 전극은 woven graphite (national electrical carbon products, Inc, Fostoria, Ohio)를 사용하였으며 크기는 1×12×5cm 이었다. 음극과 양극반응조 내부에 전선을 연결한 전극을 설치한 뒤 음극반응조와 양극반응조는 외부저항에 DMM을 연결하였다. 음극반응조는 교반기를 이용하여 교반시켰다. 항온조내부에서 실험을 수행하였으며 온도센서를 부착하여 내부 온도를 35℃로 일정하게 유지하였다.

반응조 내부의 막힘 현상을 방지하기 위해 1mm의 체로 혐기성 소화 슬러지를 친 다음 위의 표에 나타난 대로 미생물을 음극반응조에 식종 하였으며, 배지와 알칼리도, 포도당을 차례로 주입하였다. 실험을 시작하기 전 음극반응조의 시료 100ml를 채취하여 pH, 전기전도도, 염도, COD, VFA, VSS 등 초기조건을 분석하였다. 저항에 따른 전력 발생량을 알아보기 위해 MFC 1 ~ MFC 5까지 각각 0Ω, 100Ω, 400Ω, 800Ω, Control (100Ω)의 외부저항을 설치하였다. 혐

기성 상태를 유지하기 위해 반응조 뚜껑을 닫기 전 고무마개로 한 번 더 밀봉을 하였고 질소가스를 이용하여 5분 동안 음극반응조를 세척하였다. 그리고 수소 발생량을 정량하기 위한 가스포집기를 설치하였다. 각 반응조의 온도를 35°C로 유지하고 음극반응조는 150 ~ 250 rpm으로 교반시켰다. 양극반응조는 위의 표와 같이 양극전해액 900ml를 주입하였으며 초기 pH와 전기전도도는 각각 7.94, 4.8mS 이었다. 아래의 Table 3.5는 MFC1 ~ MFC5의 초기 조건을 나타낸다.

Table.3.5 Initial conditions for 5 MFC system

	MFC1		MFC2		MFC3		MFC4		MFC5 (control)	
	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
pH	7.80	6.91	7.79	6.97	7.79	6.98	7.80	6.96	8.09	6.96
Cond. (mS)	4.94	33.60	4.93	33.50	4.95	33.50	4.94	33.50	3.50	33.60
Sal. (‰)	2.60	20.70	2.26	20.70	2.60	20.70	2.60	20.70	1.80	20.70
External resistance(Ω)	5		107		412		803		107	
SCOD (mg/L)	996.68		996.68		996.68		996.68		332.23	
TCOD (mg/L)	3205.28		3205.28		3205.28		3205.28		2572.14	
VSS (g/L)	3.8		3.8		3.8		3.8		3.5	
Alkalinity (mg/L)	750		750		750		750		800	

3.2.3 분석 및 해석

전압은 컴퓨터에 연결된 DMM (Digital multimeter)를 이용하여 3분마다 측정하고 기록하였다. 미생물 연료전지에서 발생하는 전류는 옴의 법칙 ($V = I \times R$)을 이용하여 발생한 전압과 설치한 외부저항을 나누어 계산하였으며, 전력(Power, W)은 전류(Current, A)와 전압(Voltage, V)을 곱하여 계산하였다. 반응조의 내부저항은 V_{oc} (open circuit potential)에서 I_{sc} (short circuit current)를 나누어서 계산하였다. COD는 Standard method의 중크롬산칼륨법으로 분석하였고 SS와 VSS는 수질환경공정시험법의 유리섬유 여지법을 이용하여 분석하였다.

3.3 연속식 미생물연료전지를 이용한 폐수처리 효율 및 전기 생산

3.3.1 식종균 및 배지

B광역시 N 하수종말처리장에서 채취한 혐기성 소화슬러지를 채취하였다. 채취한 슬러지는 연결 관의 막힘 현상을 방지하기 위해 체 분리 하였으며 초기 성상을 분석하였다. 음극반응조에 주입되는 인공폐수는 COD 1000mg/L, 알칼리도 500mg/L (as CaCO₃)를 유지시켜주었다. 인공폐수 및 미량원소는 아래 Table 3.6과 같이 제조하였으며 반응조에 주입하기 전에 인공폐수 1L당 미량원소용액 10ml를 혼합하였다. 식종한 혐기성슬러지의 초기 상태는 아래의 Table 3.7 과 같다.

Table.3.6 Composition of artificial wastewater for continuous MFC

Artificial Wastewater (g/18L)		Trace Mineral (g/L)	
Glucose	16.88	Nitrilo triacetic Acid(NTA)	1.5
NaHCO ₃	15	FeSO ₄	0.1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.6	MnCl ₂	0.1
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.194	CoCl ₂	0.17
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.018	ZnCl ₂	0.1
MnSO ₄	0.03	CaCl ₂	0.1
CaCl ₂	0.048	CuCl ₂	0.02
KH ₂ PO ₄	0.399	H ₃ BO ₃	0.01
NaCl	0.351	Na ₂ MoO ₃	0.01
CuSO ₄	0.048	Na ₂ SeO ₃	0.017
CoCl ₂	0.012	NaCl	1.0

Table 3.7 Initial condition of anaerobic sludge for continuous MFC

	salinity (%)	conductivity (mS)	TCODcr (mg/L)	SCODcr (mg/L)	SS (g/L)	VSS (g/L)	Volume (L)
Anaerobic sludge	4.8	8.88	13,120	1,680	12	4	3

3.3.2 장치 및 운전

연속식 미생물 연료전지는 회분식과는 달리 양이온 교환막과 양극 전해액을 사용하지 않았으며 하수처리장의 처리 공정과 비슷하게 설계하였다. 인공폐수가 음극반응조로 연속적으로 주입되고 음극반응조 유출수는 양극반응조로 이동하며 침전조를 거쳐 슬러지는 음극반응조로 반송되고 최종처리수는 배출되는 과정을 반복한다. 2개의 연속식 미생물연료전지 시스템을 운전하였으며 음극반응조와 양극 반응조의 부피는 각각 5L였고, 침전조의 부피는 3L였다. 반응조의 HRT는 24hr으로 운전하였으며 반송율은 1.5Q였다. 음극과 양극반응조에는 woven graphite felt 전극(1 × 53 × 12cm, grade WDF, National Electrical Carbon products, Inc, Fostoria, Ohio)을 설치하였으며 음극 반응조는 상부를 밀폐하여 혐기성 상태로 유지하였고 반응조 뚜껑에 모터를 설치하여 150rpm으로 교반시켜 주었다. 양극반응조는 전자수용체로 산소를 사용하기 위하여 연속적으로 폭기 시켰다. 반응조가 설치되어 있는 항온조의 온도를 35℃로 유지 시켰다. 아래의 Fig.3.2는 연속식 미생물연료전지 시스템의 사진이다.



Fig.3.2 Photograph of continuous MFC system

음극과 양극반응조에 woven graphite felt 전극을 설치한 뒤, 전극에 전선을 연결하였다. 그 다음 음극반응조와 양극반응조 그리고 침전조를 관으로 연결한 뒤 인공폐수 유입펌프와 반송펌프를 설치하였다. 음극과 양극반응조에 각각 활성슬러지 3L를 식중하였고 다음 미리 제조한 인공폐수를 음극반응조로 연속적으로 주입하였다. 음극과 양극 반응조의 전극에 연결된 전선을 외부저항 10Ω과 연결하고, 컴퓨터에 연결된 DMM(Keithly, 2700)을 이용해서 전압의 변화량을 측정하였다.

3.3.3 분석 및 해석

전압의 변화는 컴퓨터에 연결된 DMM(Keithly, 2700)를 이용하여 30분마다 측정하였다. 미생물 연료전지에서 발생하는 전류는 옴의 법칙 ($V = I \times R$)에 따라 발생된 전압과 설치한 외부저항을 나누어 계산하였으며, 전력(Power, W)은 전

류(Current, A)와 전압(Voltage, V)을 곱하여 계산하였다. COD는 Standard method의 중크롬산칼륨법으로 분석하였고 SS와 VSS는 수질환경공정시험법의 유리섬유 여지법을 이용하여 분석하였다. 전기전도도와 염도는 산화환원 측정기 (Scientific Products (US)/ H7611-1, ORION 105A+)를 이용하여 측정하였다. pH는 pH 측정기(ORION, US/550A)를 사용하여 분석하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

4.1. 식종 미생물의 종류에 따른 미생물 연료전지의 수소와 전기 생산

본 연구에서는 미생물연료전지를 이용하여 전기 생산뿐만 아니라, 수소 생산 가능성에 대한 연구를 활성슬러지, 혐기성 소화슬러지, 열처리 한 소화슬러지를 식종슬러지로 이용하여 연구를 수행 하였다. 연구결과는 전기 생산과 수소 생산의 두 부분으로 나누어 분석 하였다.

4.1.1 전기 생산

전극에 전자를 전달하는 미생물의 전기화학적 활동도는 미생물연료전지에서 전기 생산에 영향을 미치는 중요한 요인이다(Song et al, 2006). 아래의 Fig.4.1은 세 가지 미생물을 식종한 MFC에서 관측한 전압의 변화를 보여주고 있다. AS (Activated Sludge)는 활성슬러지를 식종한 미생물연료전지, AnS (Anaerobic Sludge)는 혐기성 소화슬러지를 식종한 미생물연료전지 그리고 HT-AnS (Heat-Treated Anaerobic Sludge)는 100℃에서 2시간동안 열처리를 한 혐기성 소화슬러지를 식종한 미생물연료전지를 나타낸다.

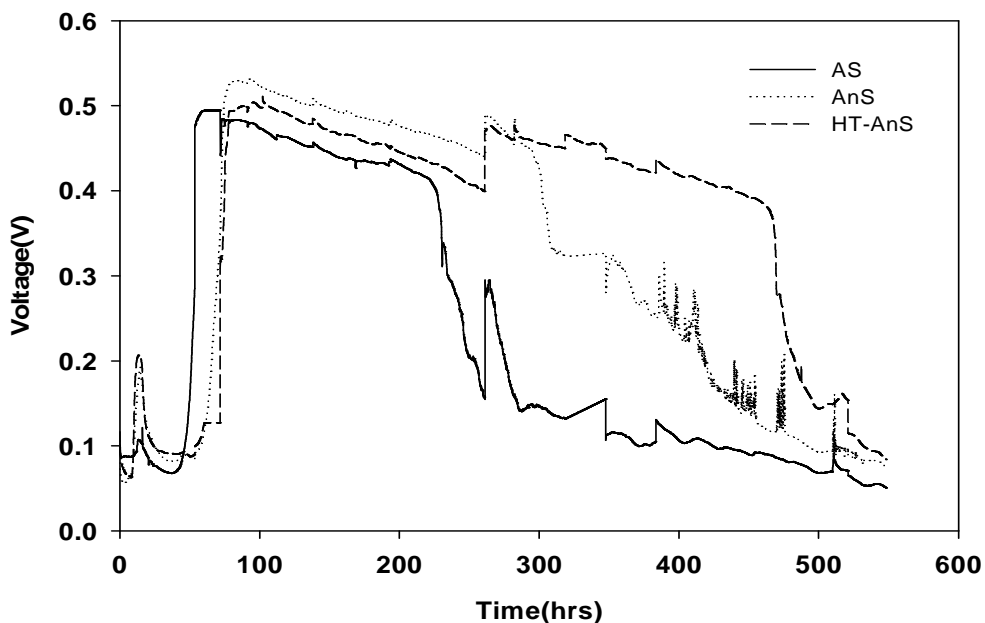


Fig.4.1 Voltages for three MFC systems seeded with different sludge (AS: activated sludge, AnS: anaerobic sludge, and HT-AnS: heat treated anaerobic sludge)

모든 미생물 연료전지의 전압은 실험시작 50시간 이상의 순응기를 가진 후 급격하게 증가하였다. 이것은 식종된 세 가지 미생물 모두 전기화학적인 활동성이 있다는 것을 의미한다. 그러나 활성슬러지의 경우 다른 식종 미생물 보다 환경에 대한 적응기간이 짧았다. 이것은 호기성 미생물의 성장속도가 혐기성 미생물보다 빠르기 때문이다. 과전압 손실, 음극과 양극반응조의 전극, 저항 등 여러 가지 변수가 미생물연료전지의 효율에 영향을 미친다(Rabaey 등, 2005). 하지만 최대 전압은 AnS-MFC가 AS-MFC, HT-AnS-MFC보다 조금 더 높게 나타났다. 100시간 경과 후 모든 미생물연료전지의 전압은 서서히 감소하였다. 250시간 경과 후 AnS-MFC의 전압은 급격히 감소하였으며, 300시간 경과

후 HT-AnS-MFC의 전압이 AnS-MFC보다 증가하였다. HT-AnS-MFC의 내부저항은 Fig.4.2에서 보는바와 같이 시간이 경과할수록 감소하였다. AS-MFC의 내부저항은 100시간 경과 후 감소하였으나 400시간 경과 후 내부저항이 320Ω까지 급격히 증가하였으며 다른 미생물연료전지에 비해 컸다. 일반적으로 MFC에서 전압은 전지의 내부저항이 높을수록 낮게 나타난다. AS-MFC의 경우 내부저항이 가장 높기 때문에 전압이 다른 미생물연료전지에 비해 낮았다. 이러한 결과는 미생물연료전지의 내부저항이 전기 생산효율을 결정하는 중요한 영향인자 중의 하나임을 나타낸다.

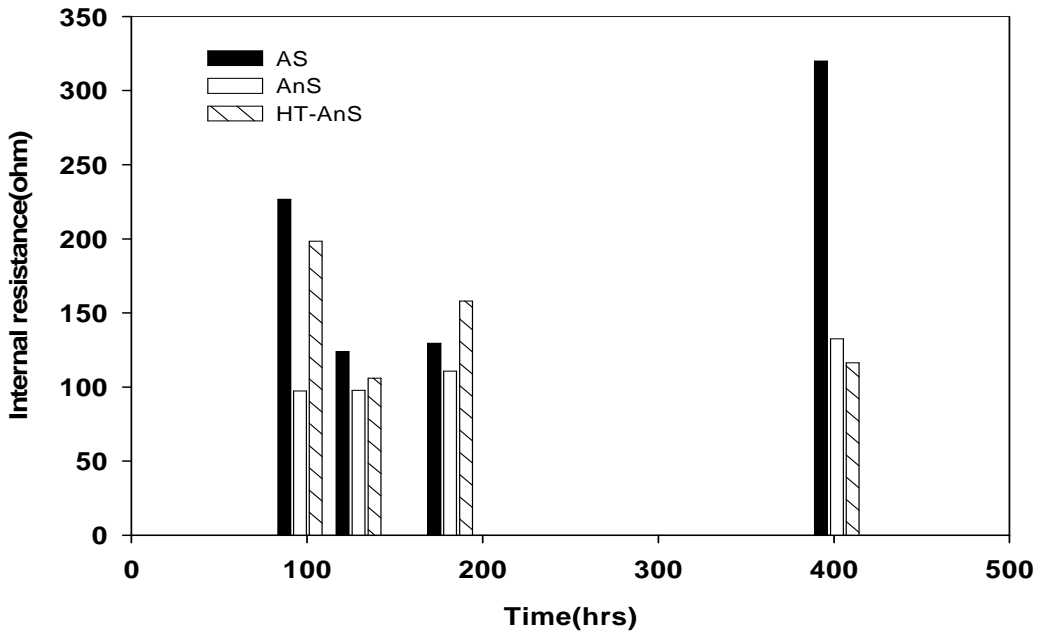


Fig.4.2 Internal resistance for three MFCs inoculated with different types of sludge

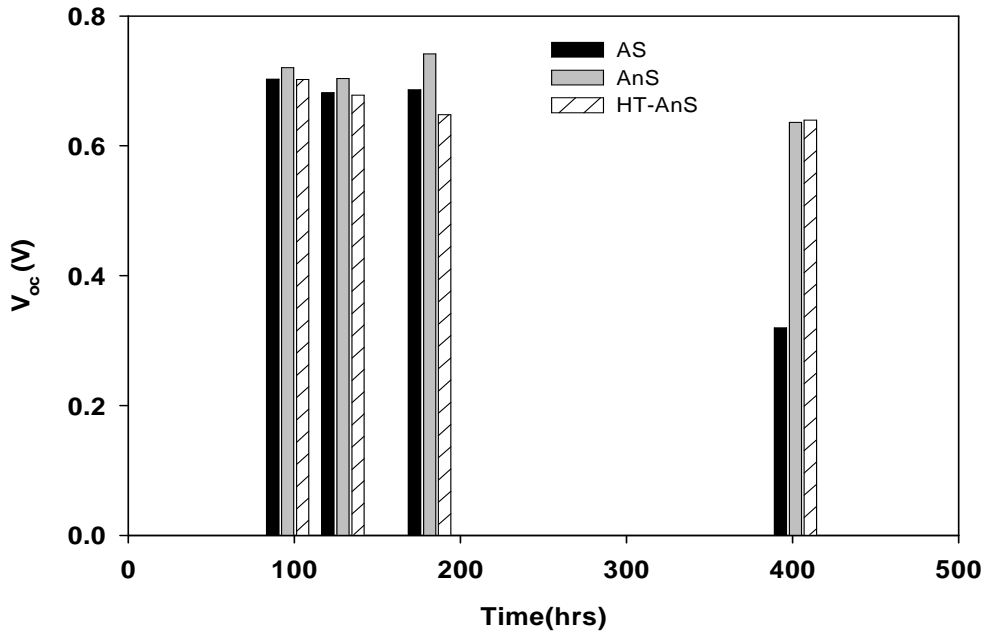


Fig.4.3 Open circuit potential for three MFCs inoculated with different types of sludge

100시간 경과 후 개회로에서 미생물연료전지의 전압은 식중균의 종류에 관계 없이 약 0.7 V를 나타냈다. 미생물연료전지의 개회로 전압은 미생물의 전자 전달속도와 연관성이 크다고 할 수 있다. 따라서 미생물연료전지의 개회로 실험에서 개회로 전압의 최대 변화속도로부터 미생물의 활동도를 추정할 수 있다. Fig.4.4와 4.5에서 실험 시작 400시간 경과 후 AS-MFC가 다른 미생물연료전지보다 내부저항이 높았고 개회로전압(V_{oc}) 값은 현저히 낮았다. 그리고 개회로전압의 최대변화속도(dV_{oc}/dt)_m 역시 다른 미생물연료전지 보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 실험 시작 200시간 후에 AS-MFC의 음극반응조에서 미생물이 이용할 수 있는 기질이 다 소모되었다는 것을 나타낸다. AnS-MFC와 HT-AnS-MFC의 경우는 각각 300시간, 470시간 후에 전압이 급격하게 떨어졌

다. 두 미생물연료전지는 400시간 이후에 개회로 전압 (V_{oc})과 내부저항 (R_i), 최대 개회로전압변화속도 ($(dV_{oc}/dt)_m$)는 비슷하였지만, 전압은 다르게 나타났다. 이러한 결과는 생성물 중 전기와 수소의 비율, 식중한 미생물의 종류가 다르기 때문으로 평가되었다.

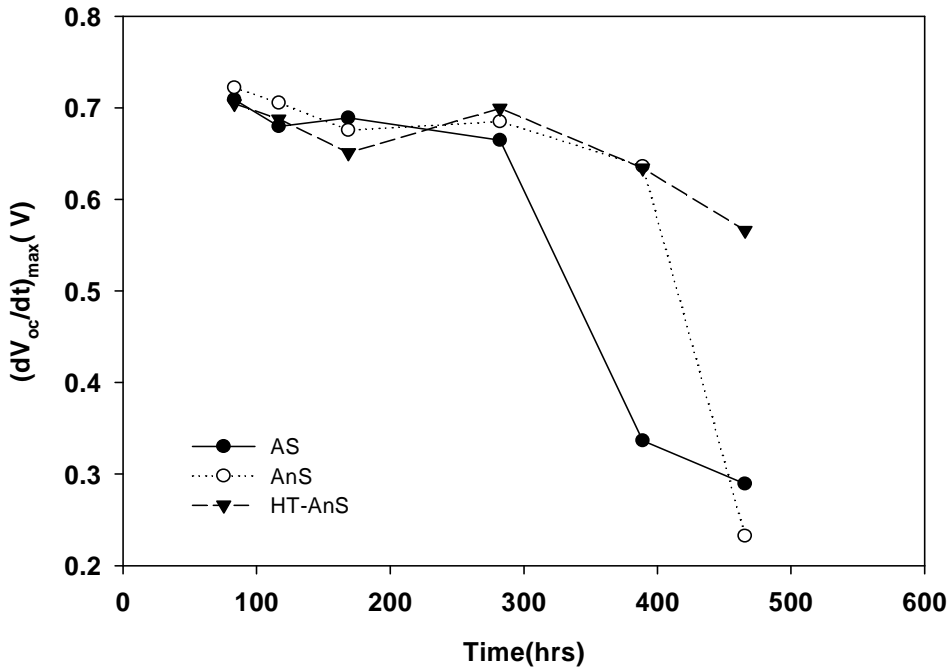


Fig.4.4 Microbial activity, $(dV_{oc}/dt)_m$, of three MFCs inoculated with different types of sludge m

쿨롱효율 (coulomb efficiency)은 음극반응조에서 제거되는 유기물질이 전기로 전환되는 효율이다. 쿨롱 효율은 AS-MFC가 13.1%, AnS-MFC 46.6%, HT-AnS-MFC 쿨롱효율은 56.7%로 HT-AnS-MFC가 가장 높았다. 이것은 HT-AnS-MFC의 내부저항에 기인하는 것으로 평가되었다.

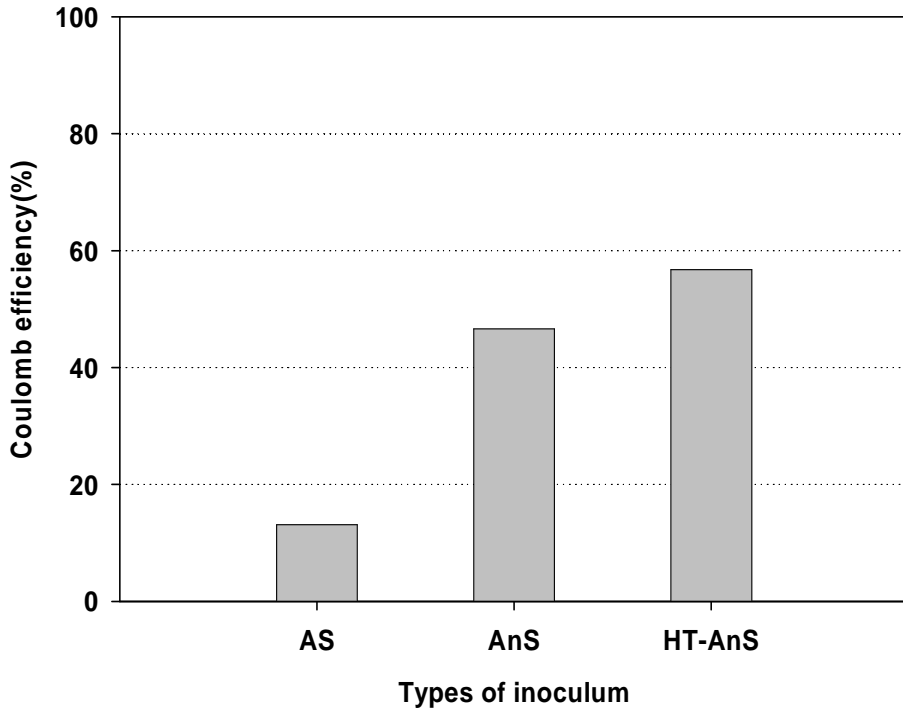


Fig.4.5 Comparison of electricity conversion efficiencies for three types of seed sludge (AS, AnS, HT-AnS)

4.1.2 수소 생산

Fig.4.6은 활성슬러지, 혐기성소화 슬러지, 열처리 혐기성소화 슬러지를 식종한 3개 미생물연료전지의 음극반응조에서의 누적 수소생산량을 나타내고 있다. HT-AnS-MFC의 경우 실험 시작 후 10시간 만에 수소가 발생하기 시작하였다. 모든 미생물연료전지로부터의 수소가스의 발생은 500시간 이상 지속되었다. AnS-MFC의 경우 초기 적응기간인 50시간이 지난 뒤 수소가스가 발생하기 시작하였다. 그러나 AS-MFC의 경우 실험시작 후 300시간이 지나서야 수소가스 발생이 관찰되었다. 집적된 수소 생산량은 Modified Gompertz식을 이용하여 계

산하였다. AS-MFC는 Glucose 1mol당 0.87mol의 수소가 생산되었다. HT-AnS-MFC는 glucose 1mol당 3.5mol의 수소가 생성되었다. 혐기성 발효의 이론적인 수소생산량은 아세트산 2mol과 glucose 1 mol당 수소 4mol인데 반해 AnS-MFC의 경우 glucose 1mol당 4.09mol의 수소가 생산되었다. 실험이 끝난 후 soluble COD를 확인해 본 결과 26.9mg/L이었다. 혐기성 발효의 수소 생산 수율과 비교했을 때 미생물연료전지 시스템의 수소생산수율이 더 높았다. 이 같은 결과가 나타난 요인으로는 1) 모든 유기물질이 이산화탄소와 물로 전환되었고, 2) 미생물이 유기물질을 분해함으로써 생성된 전자가 “pulling effect”에 의해 미생물의 활동도를 높였기 때문이다.

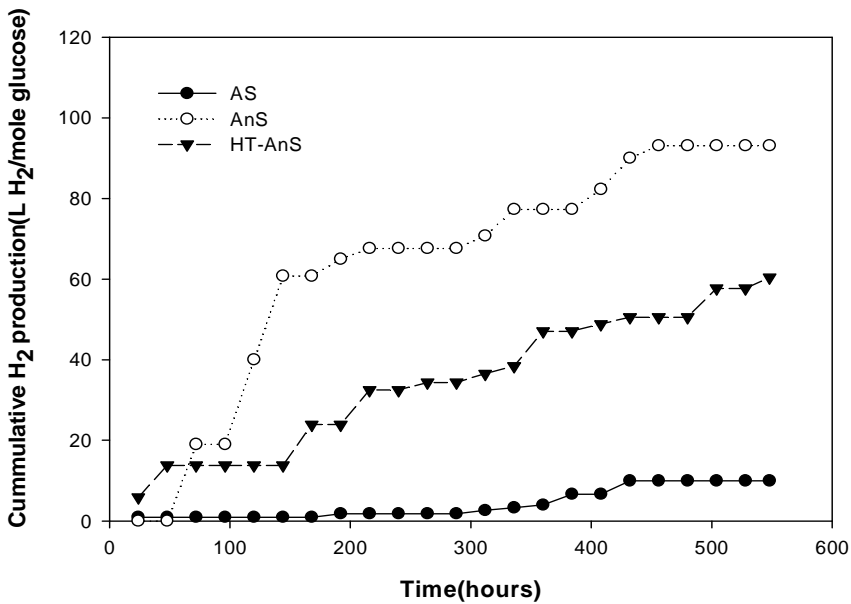


Fig.4.6 Cumulative hydrogen production from three MFCs seeded with different types of sludge

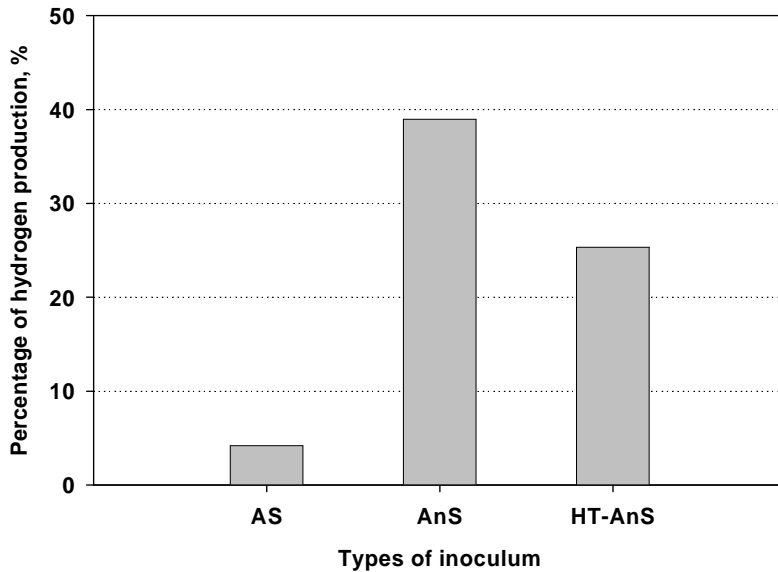


Fig.4.7 Percentage of hydrogen converted from COD in the MFCs seeded with different types of sludge

Fig.4.7은 제거된 COD가 수소로 전환되는 효율을 나타내고 있다. AnS-MFC와 HT-AnS의 COD가 수소로 전환되는 비율은 각각 39.97%, 25.32%이며 AS-MFC보다 높게 나타났다. AS-MFC의 경우 COD가 에너지로 전환되는 효율은 17.3%였으며 혐기성 슬러지를 식중한 미생물연료전지는 85.6%, 열처리한 혐기성 슬러지를 식중한 경우는 82.1%를 나타냈다. HT-AnS-MFC의 경우 미생물이 유기물질을 분해하여 생성된 에너지의 대부분을 전기 생산에 이용하였고, AnS-MFC의 미생물은 전기 생산보다는 수소 생산에 에너지를 이용하였다. 따라서 COD에서 전기에너지로 변환효율은 HT-AnS-MFC가 가장 높고, COD에서 수소생산으로 변환효율은 AnS-MFC가 높게 나타났다. 하지만 Fig.4.5와 Fig.4.7을 비교하였을 때 전기전환 효율은 AnS-MFC 45%, HT-AnS-MFC가 55%이고 쿨롱효율은 AnS-MFC 약 40%, HT-AnS-MFC는 25%로 COD에서 수소가스와 전기로 변환효율이 AnS-MFC가 15% 더 높았다.

4.2 외부저항에 따른 전력 생산 특성

미생물연료전지에서 외부저항은 생산되는 전류와 전압에 영향을 미침으로서 미생물연료전지의 전력수율을 결정하는 중요한 인자이다. 또한, 외부저항은 음극반응조의 산화화원전위에 영향을 미침으로서 우점미생물군과 이들의 활성화에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 5-803 Ω 범위의 외부저항을 가진 5기의 회분식 미생물연료전지 시스템을 이용하여 전력생산 성능에 미치는 외부저항의 영향을 평가하였다. Fig.4.8은 미생물연료전지 시스템의 운전시간에 따른 전압 및 전류의 변화를 보여주고 있다. 실험 시작 39시간 후에 107, 412 및 803 Ω 의 외부전압을 가진 미생물연료전지 시스템의 전압은 급격히 증가하기 시작하였다. 그러나 외부저항이 5 Ω 인 시스템과 초기 포도당을 주입하지 않고 외부저항만 107 Ω 을 설치한 대조군 미생물연료전지 시스템에서는 실험 시작 284시간이 지난 후에도 전압은 낮은 상태를 유지하였다. 미생물연료전지 시스템의 전압은 운전시작 후 변동폭이 상당히 컸으나, 운전시간이 경과함에 따라 전압은 전체적으로 외부저항의 크기에 비례하는 경향을 보였다. 전류는 대조군을 제외한 모든 시스템에서 운전시간이 지남에 따라 점차 증가하였으며, 운전 50-80여 시간 사이에 최대값을 보였다. 그러나 전류는 점차 다시 감소하여 운전 90여 시간 이후부터는 비교적 안정된 값을 보였다. 안정된 전류의 크기에 대한 외부저항의 영향은 전압의 경우와는 달랐다. 외부저항 107 Ω 과 412 Ω 의 경우 전류는 0.8-1.3 mA로서 비교적 높은 값을 유지하였으나, 외부저항 5 Ω 및 803 Ω 의 경우 관측된 전류는 약 0.5-0.8 mA로서 상대적으로 낮은 전류 값을 유지하였다. 803 Ω 에서 관측된 낮은 전류 값은 높은 전압에 기인한 것으로 평가된다. 그러나 5 Ω 의 경우 관측된 낮은 전압과 전류는 음극반응조 미생물의 전기화학적 활성도가 상대적으로 낮았기 때문으로 평가된다. 이 결과는 외부저항의 크기는 미생물연료전지의 성능을 극대화하기 위하여 최적화하여야 할 중요한 운전조건임을 의미한다.

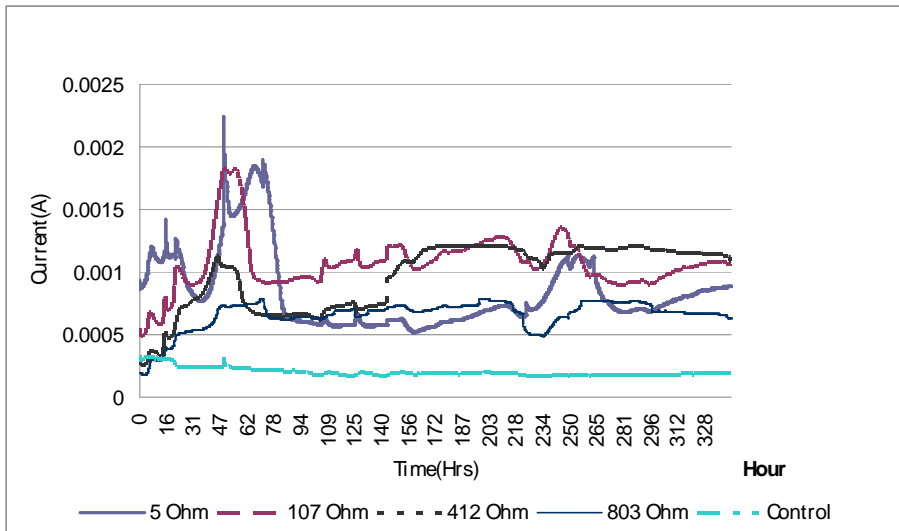
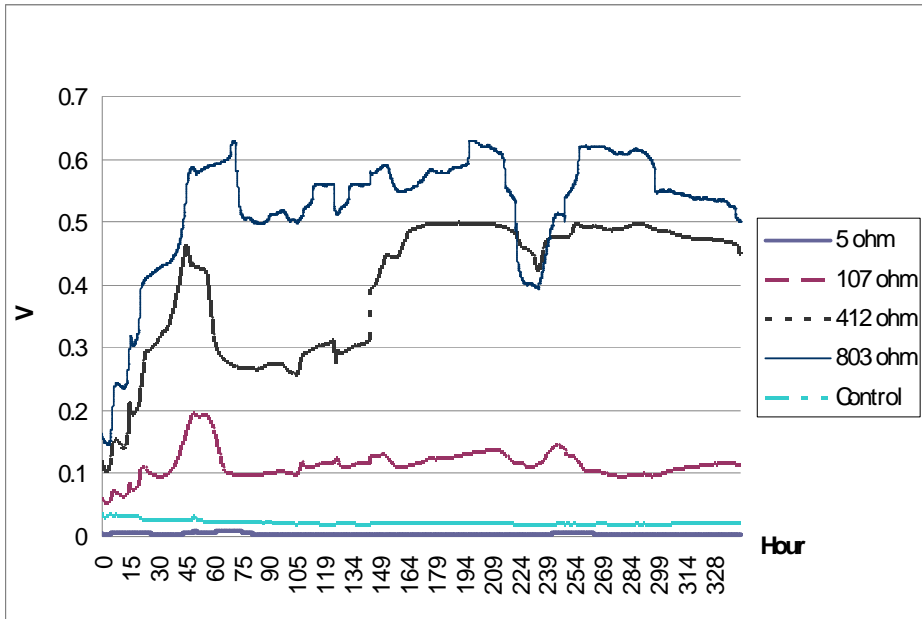


Fig.4.8 Voltage and current changes for different external resistances according to time

Fig.4.9는 미생물연료전지 시스템의 운전 중에 측정된 음극반응조의 산화환원 전위(Oxidation and reduction potential, ORP)를 보여주고 있다. 외부저항이 5 Ω인 경우 ORP는 15 mV로서 대단히 높은 값을 보였다. 그러나 외부저항이 107 Ω에서 412 및 803 Ω으로 증가함에 따라 -164, -177 및 -182 mV로 크게 감소하였다. 이 결과는 외부저항이 증가함에 따라 환원전위 값이 점차 증가하여 음극반응조의 우점 미생물군에 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 결과이다. 일반적으로 산화환원전위는 유기물의 농도, DO 등 배지의 특성과 외부저항의 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려지고 있다.

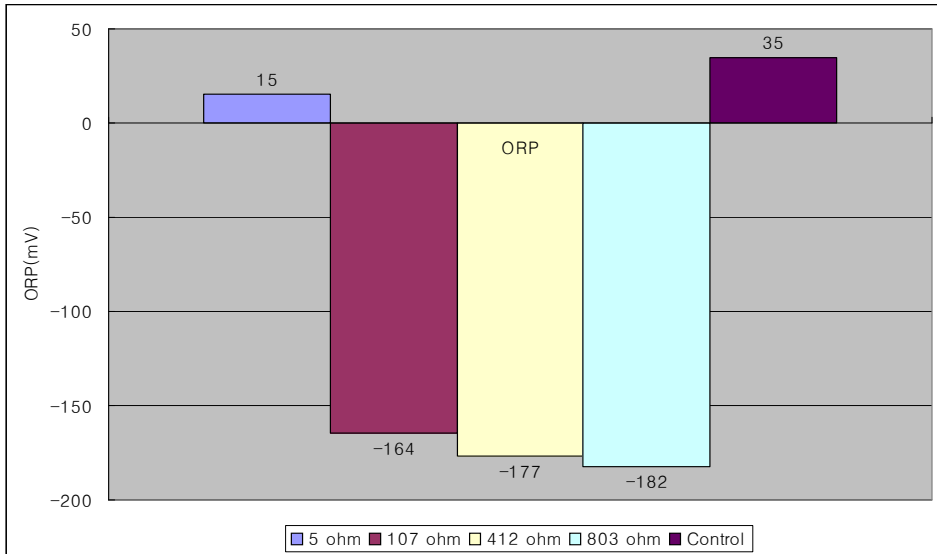


Fig.4.9 ORP in the anode compartment according to external resistance

Fig.4.10은 개회로(Open circuit) 조작 후 외부저항을 제거하고 측정된 개회로 전류(Short circuit current, I_{sc})에 대한 외부저항의 영향을 보여주고 있다. 실험이 진행되는 동안 외부저항 107 Ω 이상에서는 개회로전류의 크기는 외부저항의 크기에 비례하였다. 그러나 5 Ω에서의 전류의 세기는 803 Ω의 경우보다 낮은 값을 보였다. 개회로전류 값은 전자를 생산하고 전달하는 미생물의 전기

화학적 활성과 관련된 값이다. 따라서 위의 결과는 미생물의 전기화학적 활성이 107 Ω의 외부저항에 의하여 증가함을 보여주는 결과이다. 실험초기의 배지에 포도당을 주입하지 않은 대조군의 경우 개회로전류 값은 전체 실험기간동안 낮은 값을 유지하였다.

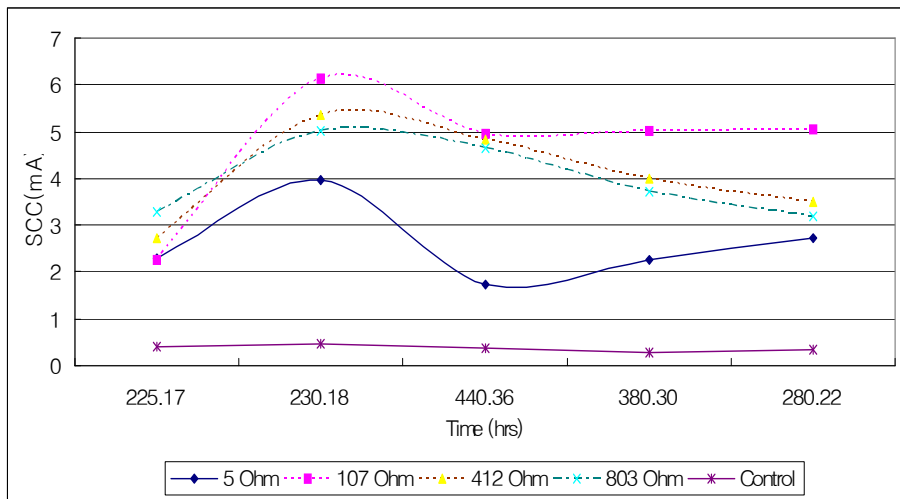


Fig.4.10 Short circuit current changes according to the external resistance

Fig.4.11은 개회로전압의 변화에 대한 외부저항의 영향을 보여주고 있다. 개회로 전압은 운전 50시간 이후부터 약 350시간까지 큰 변화 없이 유지되었다. 그러나 개회로 전압은 외부저항에 크게 영향을 받았다. 외부저항 803 Ω인 경우 개회로 전압은 0.7 V 이상의 높은 값을 유지하였다. 그러나 외부저항 107 및 412 Ω에서는 0.6-0.7 V 사이의 개회로 전압을 보였으며 외부저항의 크기에 따른 영향은 크지 않았다. 이 결과는 Fig.4.10에서 외부저항 412 Ω의 경우보다 107 Ω에서 큰 개회로전류 값을 보임으로서 음극반응조에서 미생물의 전기화학적 활성이 상대적으로 107 Ω에서 크다고 평가한 것과는 상이한 결과이다. 이상은 외부저항이 우점미생물군의 종류를 결정하기 때문에 전류와 전압에 미치는 영향이 달라질 수 있음을 보여주는 결과이다.

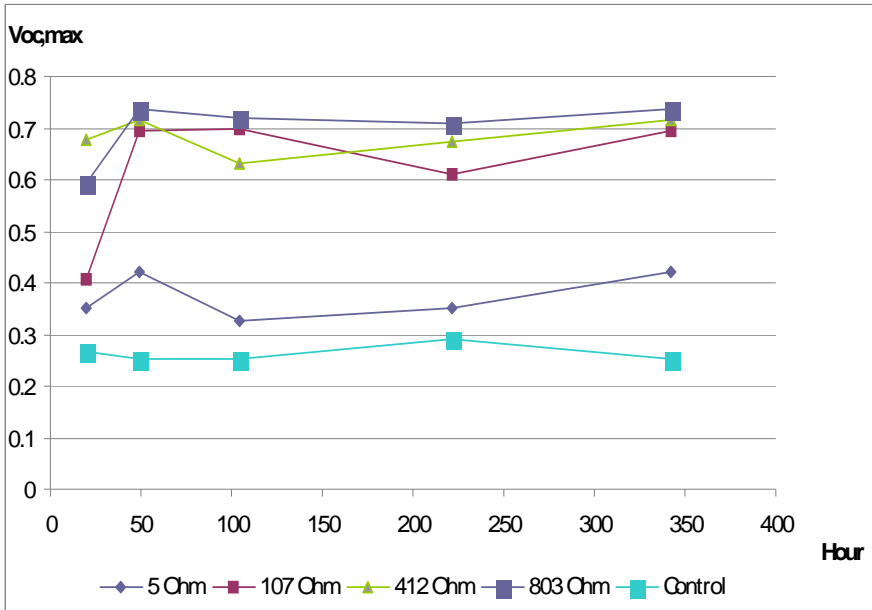


Fig.4.11 Open circuit voltage(V_{oc}) changes according to external resistance

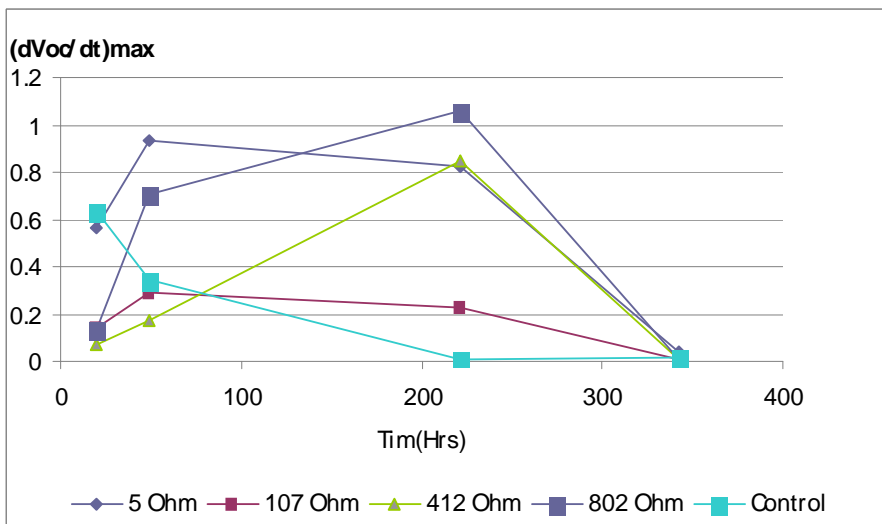


Fig.4.12 Maximum rate of open circuit voltage(V_{oc}) change according to external resistance

MFC 반응조에서 양극과 음극의 회로를 개방하면 전위는 초기에 급격히 증가하여 점차 포화상태에 이른다. 초기 개회로 전압인 V_{oc} 값은 개회로 구성

직전의 폐회로 전압과 같다. 개회로 상태에서 개회로 전압 V_{oc} 는 다음 식에서와 같이 미생물로부터 전달되는 전자의 전달율 및 전달저항에 의해서 결정된다. 따라서, 개회로전압 V_{oc} 가 같다면 전자전달율을 나타내는 전류는 전달저항에 반비례한다.

$$V_{oc} = I_e R_{int}$$

여기서, V_{oc} 음극의 개회로 전압이며, I_e 는 전자전달에 의해 생성되는 전류로서 단위시간당 전자전달율을 의미한다. 개회로 조작 시 $t=0$ 일 때 $V_{oc(0)} = V$ 이며, $I_{e(0)} = I$ 이다. R_{int} 는 미생물로부터 전극표면으로의 전자 전달저항을 포함한 전체 MFC 시스템의 내부저항에 해당한다. 따라서 $R_{int} = V_{oc(0)}/I_{e(0)}$ 로부터 구할 수 있다. 위 식을 시간에 대해 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{dV_{oc}}{dt} = R_{int} \frac{dI_e}{dt} + I_e \frac{dR_{int}}{dt}$$

이때 미생물로부터 전극으로의 전자전달저항을 포함한 내부저항 R_{int} 값이 일정하다고 가정하면 개회로전압의 시간변화율 dV_{oc}/dt 는 다음 식에서와 같이 전류의 변화율 dI_e/dt 에 직접비례하게 된다. 전극으로 전달되는 전류의 변화율은 미생물의 활성에 의한 전자의 생성율의 변화율과 관련이 있다. 전자전달율의 변화율의 최대값은 개회로 조작 직전의 전자를 생성하는 미생물의 활성에 비례한다. 이것은 유기물을 분해하여 전자를 생성하는 미생물의 활성이 클수록 개회로 조작 후의 전류변화율이 크다는 것을 의미한다. 따라서 개회로 실험 시에 개회로 전압의 최대 증가율에 해당하는 $(dV_{oc}/dt)_m$ 의 차이는 미생물의 유기물 분해 및 전자생산 활성의 차이에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. Fig.4.12는 개회로 조작 후 개회로전압의 최대변화율이다. 운전 220시간 경에

개회로전압의 최대변화율은 외부저항이 803 Ω 인 경우 가장 큰 값을 보였으며, 외부저항이 412 Ω 및 107 Ω 으로 감소함에 따라 개회로전압의 최대 변화율 값이 감소하였다. 그러나 외부전압이 5 Ω 인 경우는 외부저항 412 Ω 인 경우와 비슷한 값을 보였다. 이것은 미생물의 유기물분해 및 전자전달 활성이 외부저항의 크기와 밀접한 상관관계가 있음을 의미하는 것이며, 5 Ω 의 경우 큰 개회로전압의 최대 변화율 값을 보인 것은 외부저항 5 Ω 의 경우 음극반응조의 높은 산화환원전위로 인하여 미생물의 활성이 높게 유지되었음을 보여주는 결과이다.

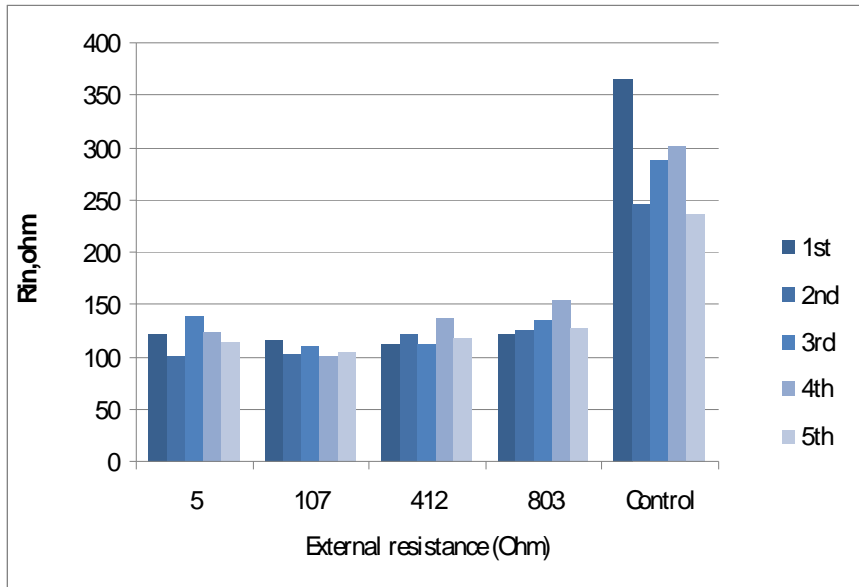


Fig.4.13 Changes of Voc/SCC according to different external resistance

미생물연료전지 시스템에서 개회로전압은 시스템에서 생성될 수 있는 최대의 전압이다. 또한, 전압이 개회로전압에 도달한 상태에서 외부저항을 제거하고 측정한 단회로전류(Short circuit current, SCC)는 시스템의 최대전류라 할 수 있다. 다음 식은 미생물연료전지 시스템의 내부저항과 개회로전압 및 전류와의 관계식이다.

$$R_{int} = \frac{V_{oc}}{I} - R_{ext}$$

여기서, R_{int} 는 내부저항, V_{oc} 는 개회로전압, I 는 전류, R_{ext} 는 외부저항을 나타낸다. 이 식에서 전류가 SCC로 최대가 되면 외부저항 R_{ext} 는 영이 된다. 따라서 위식은 $R_{int} = V_{oc}/SCC$ 로 나타낼 수 가 있다. Fig.4.13는 V_{oc}/SCC 의 변화에 대한 외부저항의 영향을 보여주고 있다. V_{oc}/SCC 의 값은 대조군의 경우 높은 값을 보였으나 5-803 Ω 의 범위에서 외부저항의 영향은 크지 않았으며, 시 실험이 진행되는 동안 100-150 Ω 의 범위에서 일정하게 유지되었다.

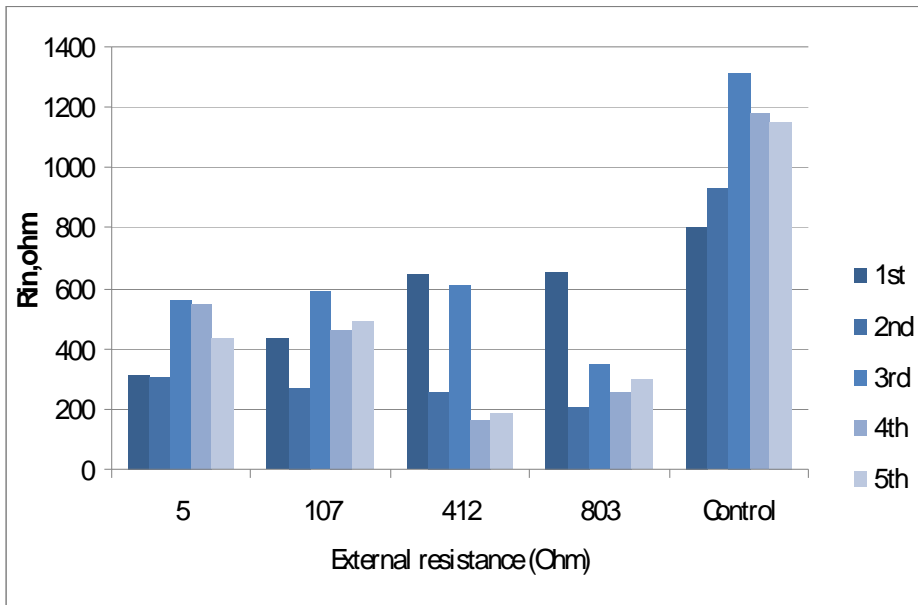


Fig.4.14 Internal resistance changes for microbial fuel cell with different external resistances

Fig.4.14는 내부저항의 변화에 대한 외부저항의 영향을 보여주고 있다. 대조군에서의 내부저항은 800-1300 Ω 으로서 대단히 높았다. 그러, 외부저항을 5-803 Ω 을 연결한 미생물연료전지 시스템에서는 내부저항이 외부저항에 관계없이 200-600 Ω 의 값을 보였으며, 412 및 803 Ω 의 외부저항을 연결한 경우 시스템의 운전일 수가 증가하였을 때 200 Ω 내외로 감소하는 경향을 보였다. Fig.4.14에서 보여주고 있는 내부저항 값은 Fig.4.13의 V_{oc}/SCC 의 비와 비교할 때 모두 약간 큰 값을 보이고 있다. 따라서 V_{oc}/SCC 의 비는 내부저항의 최소 값을 나타낼 가능성이 높다.

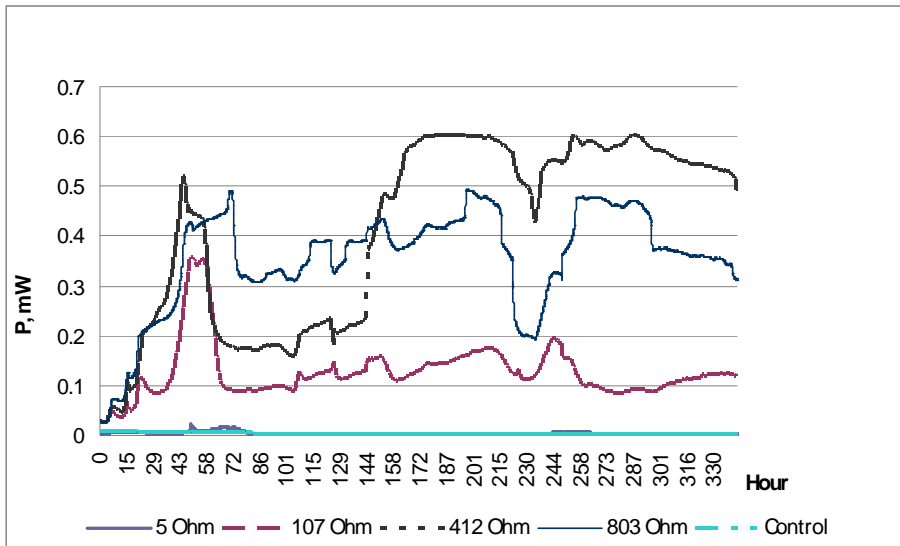


Fig.4.15 Power(mW) form MFCs according to external resistance

Fig.4.15는 생산된 전력에 대한외부저항의 영향을 보여주고 있다. 외부저항이 107, 412 및 803 Ω 인 경우 생산된 전력은 전압과 같이 실험시작 37시간 경과 후 급격히 증가하였다. 하지만 외부저항 107 Ω 의 경우 전력은 실험시작 74 시간 경과 후 급격히 감소한 뒤 실험 종료시간까지 일정하게 유지하였다. 외부

저항 412Ω의 경우는 전력이 시간에 따라 변화의 폭이 컸지만 운전시간 경과에 따라 전반적으로 증가하는 추세를 보였으며, 약 170일 이후부터는 일정하게 유지되었다. 전력생산량은 전압의 경우와는 달리 412 Ω > 803 Ω > 107 Ω > 5 Ω의 순이었다. 이 결과는 미생물연료전지의 전력수율에 외부저항이 중요한 영향 인자임을 의미한다.

Table 4.1은 미생물연료전지의 성능에 대한 외부저항에 대한 실험종료 후 음극 및 양극반응조 내용물의 특성을 보여주고 있다. 대조군을 제외한 모든 시스템에서 음극반응조의 pH는 6.4-6.7로서 약산성을 보였으며, SCOD는 115-317mg/L 였다. 또한 잔류 VFA는 130-162mg/L as HAc 였다. 그러나 실험 종료 후 미생물연료전지 시스템 잔류물의 특성에 대한 외부저항의 영향은 뚜렷하지 않았다.

Table 4.1 Characteristics of the liquid in the anode compartment after complete the experiment

Content	5Ω		107Ω		412Ω		803Ω		Control (107Ω)	
	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
pH	6.48	6.75	6.43	6.73	6.44	6.84	6.65	6.76	7.14	6.91
Conductivity (mS)	4.83	31.20	4.78	30.80	4.66	31.20	5.32	30.80	4.08	31.30
Salinity (‰)	2.60	19.50	2.50	19.20	2.50	19.40	2.90	19.20	2.20	19.60
SCOD* (mg/L)	185.81		317.42		116.13		185.81		129.03	
TCOD* (mg/L)	2219.35		2322.58		2232.26		2380.65		2032.26	
Alkalinity* (mg/L)	594		490		618		754		1126	
VFA*(mg/L) as HAc	132.63		123.56		162.60		131.94		112.51	

* indicates the value in the anode compartment

4.3 연속식 미생물연료전지를 이용한 폐수처리 효율 및 전기 생산

본 연구에서는 양이온 교환막과 매개체를 사용하지 않고 폐수를 처리하기 위한 미생물연료전지의 개발을 목표로 하였다. 본 연구에서 미생물은 하수처리장의 혐기성 소화 슬러지를 식종하였고, 유입 COD를 1000 ± 50 mg/L (Glucose)로 조절하여 주입하였다. 각 반응조의 pH는 평균 6.8 ~ 7.5로 유지시켰다. 초기 전압은 0.02V를 나타내었지만, 미생물이 적응기간을 거친 후 25일이 경과하였을 때 전압이 급격히 증가하였고, 전류는 최고 6mA까지 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 양이온 교환막과 매개체를 사용하지 않고도 미생물연료전지의 운전이 가능함을 나타내고 있다. 아래의 Fig.4.16은 연속식 미생물연료전지의 전압의 변화를 보여주고 있으며 Fig.4.17은 전류의 변화를 나타낸다. 실험 초기에는 미생물들이 환경에 적응하는 기간이기 때문에 전압과 전류가 낮게 나타났지만 25일 경과 후에는 전압과 전류가 상승하였다.

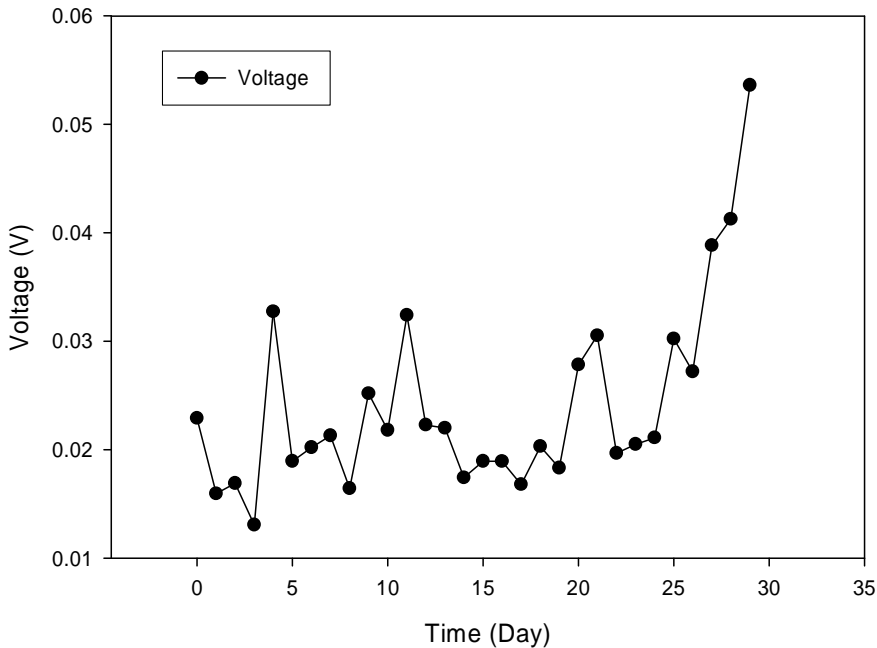


Fig.4.16 Voltage of Continuous MFC

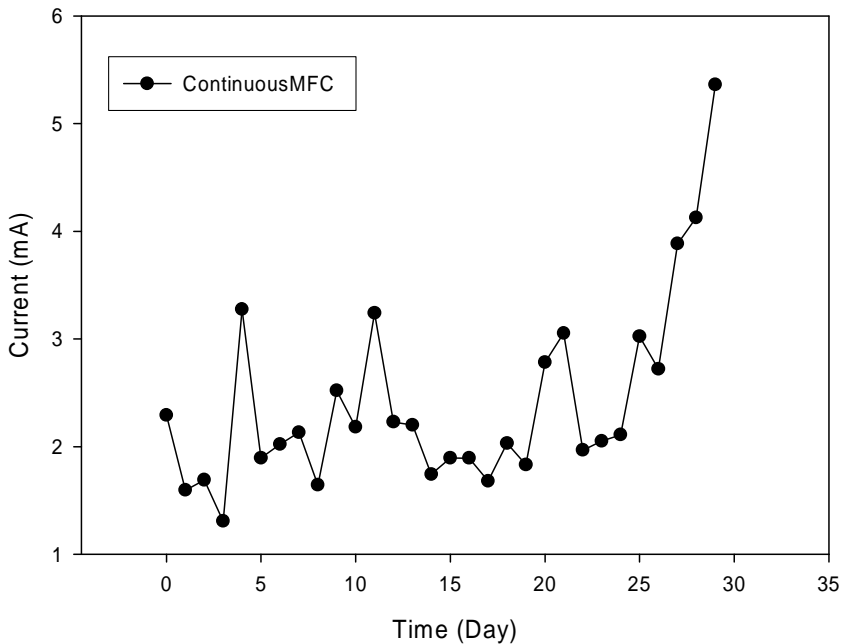


Fig.4.17 Current of Continuous MFC

유입수의 COD는 1000mg/L로 유지하였으며, COD제거 효율을 알아보기 위해 음극반응조와 양극반응조, 유출수의 COD를 분석하였다. 분석결과는 아래의 Fig.4.18에 나타나있다. 음극반응조의 COD변동에 따라 양극반응조와 유출수의 COD가 비슷한 경향을 나타내었다. 이것은 유입수가 음극반응조로 유입되고 유기물이 음극반응조에서 먼저 분해된 다음 양극과 침전조로 이동하기 때문이다. COD 제거효율은 최고 95%, 평균 78%로 높게 나타났다. 8일 경과 후 COD 제거 효율이 60%로 감소하였는데 이것은 음극 반응조의 유기물의 분해 속도가 감소하여 COD가 증가하였기 때문이다. 전압이 예상보다 낮게 나타났고, COD 제거효율이 높게 나타난 것은 음극반응조의 미생물이 전기적 활성을 전기 생산보다는 COD제거에 사용하였고, 양극반응조에서는 연속적으로 공급해 준 산소에 의해 호기조건에서 COD 제거가 많이 일어났기 때문이다.

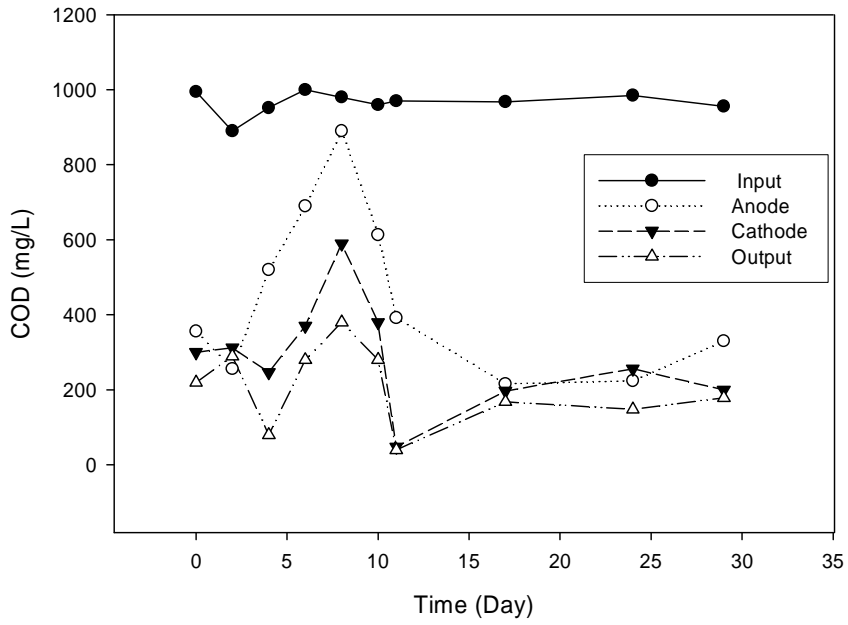


Fig.4.18 COD of continuous MFC

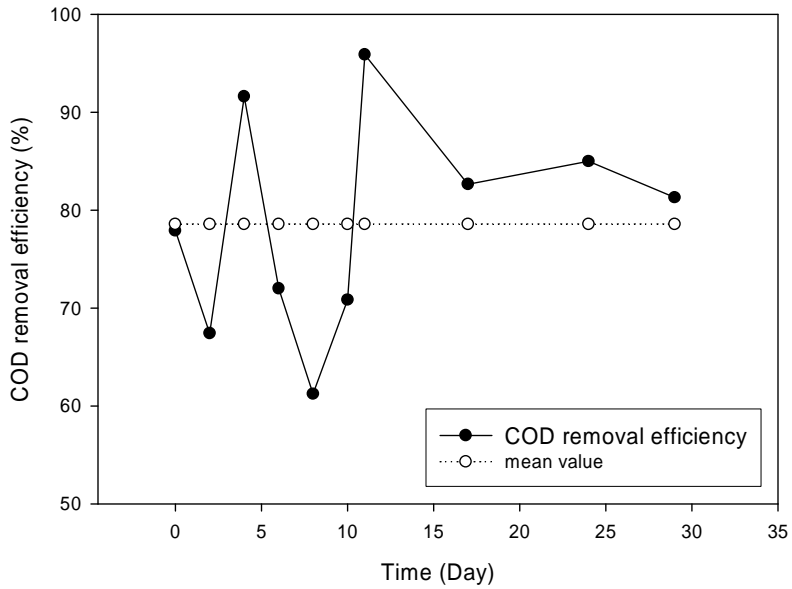


Fig.4.19 COD removal efficiency of continuous MFC

유입되는 폐수가 음극반응조에서 처리되지 않고 양극반응조로 유입되는 경우 양극반응조의 산소가 전자수용체로 사용되어 COD가 제거된다. 따라서 전기화학 활성 미생물을 포함한 미생물연료전지의 전기 발생에 관여하는 미생물의 생장을 활성화시키기 위해서는 음극반응조의 미생물농도에 따라 양극반응조에서 유기물이 남지 않도록 해야 한다. 본 연구에서 실험 초기 12시간이던 수리학적 체류시간을 실험 시작 20일 경과 후에 24시간으로 변경하였다. 수리학적 체류시간을 증가시킨 후에 전압이 급격하게 증가하였다.

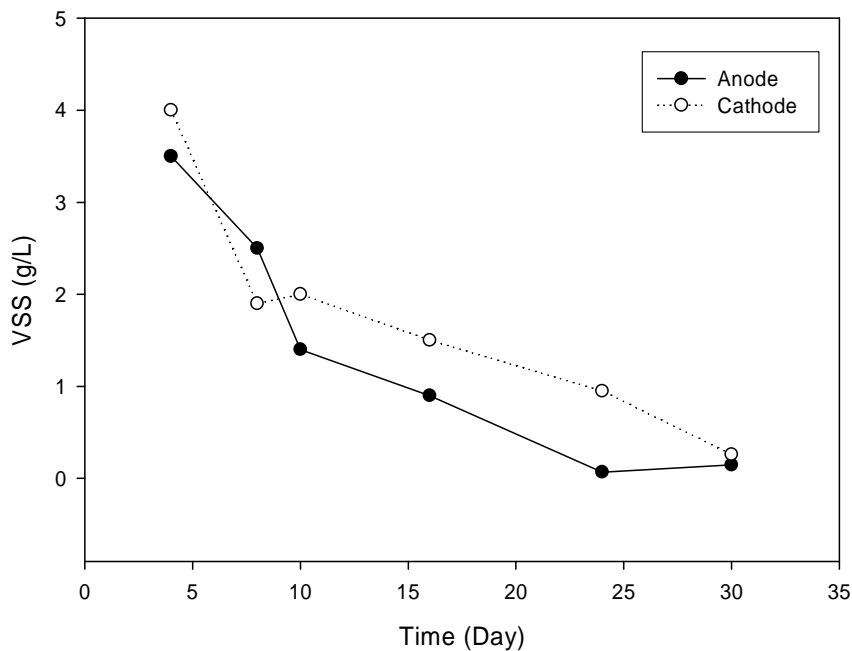


Fig.4.20 VSS of continuous MFC

Fig.4.20은 음극반응조와 양극반응조의 VSS농도를 나타내고 있다. VSS는 시간이 경과할수록 감소하였다. 이것은 음극반응조에서 성장하거나, 양극반응조에서 침전조를 거쳐 음극반응조로 반송되는 슬러지의 양이 적기 때문이다. 그러

나 Fig.4.16과 Fig.4.17을 보면 VSS농도는 감소하는데 반해 전압과 전류는 증가하였다. 이것은 실험초기 식종된 미생물이 환경에 적응하는 시간을 거쳐 음극조에 적응된 우점종 미생물들만 성장하고 다른 미생물들은 사멸하였기 때문인 것으로 생각된다. 시간이 흐를수록 환경에 적응된 미생물들은 전극의 표면에 부착되어 생물막을 형성하였고 따라서 전압과 전류 발생량도 증가하였다.

V. 결론 및 향후연구과제

5.1 종합결론

본 논문에서는 미생물연료전지를 이용한 수소 및 전기 생산에 대한 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 회분식 미생물연료전지 시스템으로부터의 전기 생산은 식종된 미생물의 종류, 내부저항, 미생물의 활동도에 영향을 받았으며, 전기생산효율은 열처리 한 혐기성슬러지, 혐기성 슬러지, 활성슬러지의 순서대로 높게 나타났다. 미생물연료전지의 음극반응조로부터 수소의 생산이 가능하였다.

2. 수소 생산수율은 포도당 1mole당 혐기성 슬러지에서 4.09mole, 열처리한 혐기성 슬러지에서 3.50mole 활성슬러지에서 0.87mole이었으며, 미생물연료전지의 음극반응조에서 미생물이 유기물질을 분해하면서 생성된 전자의 이동과 기질의 완벽한 분해 그리고 미생물의 활동도가 높을수록 수소생산 수율 역시 높게 나타났다.

3. 다양한 외부저항을 설치한 미생물연료전지 시스템의 전압은 운전시간이 경과함에 따라 전체적으로 외부저항의 크기에 비례하는 경향이 나타났다. 전력생산량은 전압의 경우와는 달리 412 Ω > 803 Ω > 107 Ω > 5 Ω의 순이었다. 이 결과는 미생물연료전지의 전력수율에 외부저항이 중요한 영향인자임을 의미한다.

4. 연속식 미생물연료전지는 매개체와 양이온교환막이 없이도 전기를 생산할 수 있다는 것을 증명하였다. COD 제거효율이 최고 90%이상으로 다양한 유기

물을 분해할 수 있으며, 폐수처리에 적용 할 수 있는 가능성을 보여주었다.

5.2 향후연구과제

수소와 전기 생산에 미치는 영향인자와 수소생산 기작에 대한 연구가 필요하다. 수소 생성미생물의 수소생성반응에 대한 수소생성균의 군집변화와 특성을 규명하는 연구 역시 필요하다. 폐수처리와 동시에 전기와 수소생산이 가능한 연속식미생물연료전지 시스템의 개발을 위해서는 미생물연료전지의 성능에 미치는 영향인자, 수소 생산에 미치는 영향인자 그리고 실용화를 위한 공정 전반에 걸친 설계인자에 대한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

참고문헌

Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A. and Domínguez-Espinosa, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, 22(9): 477-485, (2004).

Bolton J., The photochemical conversion and storage of solar energy: An historical perspective, *Solar energy materials and solar cells*, 38: 543-554, (1995).

Ieropoulos, A.I., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., Comparative study of three types of Microbial Fuel cell, *Enzyme and Microbial Technology* 37:238-245, (2005).

Jang, J.K., Pham, H., Chang, I.S., Kang, K.H., Moon, H.S., Cho, K.S., Kim, B.H., Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell, *Process Biochemistry* 39:1007-1012 (2004).

Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microb. Technol.* 30:145 - 152, (2002).

Lay J.J., Fan K.S., Chang J.I., Ku C.H., Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat shock digested sludge, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 28:1361-1367, (2003).

Liu, H., Grot, S., Logan, B.E., Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 4317-4320, (2005).

Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schrorder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W, Rabaey, K., Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science & Technology* 40:5181-5192, (2006).

Logan, B.E., and John M. Regan, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, *Trends in Microbiology*, (2005).

Min, B.K., Cheng, S., Logan, B.E., Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells, *Water Research* 39: 1675-1686, (2005).

Nandi R., Sengupta, S., Microbial Production of Hydrogen : An Overview, critical review in microbiology 24(1):61 -84, (1998)

Nguyen, H.P.K., 한국해양대학교 공학석사 학위 논문, Factors influencing on the performance of MFC (microbial fuel cell) system for wastewater treatment, (2007).

Oh, S.E., Logan, B.E., Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Wat. Res.* 39(19):4673-4682, (2005).

Rabaey, K., Verstraete, W., Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in biotechnology*, 23(6):291-298, (2005).

Robinson, Odom, Holtzclaw, Essentials of General Chemistry, 광림사, (2000).

Song, Y.C., Kwon, S.J., Woo, J.H. Mesophilic and Thermophilic Temperature Co-Phase Anaerobic Digestion Compared with Single Stage Memophilic- and Thermophilic Digestion of Sewage Sludge, *Water Research*, 38(7):1653-1662, (2004).

김성현, 정선호, 미생물연료전지, 화학세계, 24 ~ 32, (2005).

김병홍, 김형주, 현문식, 박형수, 김미아, 김광태, 매개체를 사용하지 않는 미생물연료전지, (2005).

문경만, 알기쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, (1999).

박형수, 미생물연료전지센서를 이용한 생화학적 산소요구량 (BOD) 및 생물경보 동시 측정 장비, C&I, 121 - 126, (2007).

우정희, 한국해양대학교 공학박사 학위논문, 유기오염물의 복합온도 순환형 고율 혐기성처리, (2005).

장인섭, 미생물연료전지의 연구동향, The Korean Society for microbiology and biotechnology, (2005).

한국과학기술연구원, 폐수처리를 위한 무매개체 미생물연료전지의 개발 연구보고서, (2003).