

미생물연료전지를 이용한 유기산으로부터 전기생산 특성

Characteristics of Electricity Production from Volatile Fatty Acids Using a Microbial Fuel Cell

노정빈 · 황용우* · 배재호 · 문진영

Jung-bin Noh · Yong-woo Hwang* · Jae-ho Bae · Jin-young Moon

인하대학교 환경공학과

(2005년 12월 23일 논문 접수; 2006년 4월 10일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Characteristics of electricity production from major fermentation products (acetate, propionate and butyrate) were evaluated in a microbial fuel cell (MFC). For each substrate, batch and continuous experiments were performed. The batch test result indicated that coulombic efficiency depended on the resistance connected in MFC circuit. With acetate, coulombic efficiency were 87% at 20 Ω , but decreased to 45% at 220 Ω . In continuous tests, maximum power densities obtained was 220 Ω with acetate. The maximum power densities of butyrate, acetate and propionate were 6.8, 6.1, and 5.2 mW/m^2 , respectively. Propionate and butyrate were converted into acetate producing high currents. H_2 produced during butyrate and propionate probably used to produce electricity. In conclusion, butyrate conversion into acetate was faster than that of propionate with higher electricity production. If the production of propionate is inhibited during fermentation, anaerobically fermented liquor may be effectively applied for MFC.

Key words: microbial fuel cell (MFC), volatile fatty acids, coulombic efficiency, power density, fermentation

주제어: 미생물연료전지, 유기산, 전하량 효율, 출력밀도, 발효

1. 서론

최근의 환경기술은 단순 오염제거가 아니라 오염 물질 속에서 에너지를 찾아내어 자원화를 하는 첨단 자원회수 기술이 경쟁력을 가진다는 경향이 강조되고 있다. 특히 지구온난화방지 및 청정개발체제(clean development mechanism, CDM) 구축 등으로 인하여

슬러지, 음식물쓰레기 등과 같은 유기성 폐기물로부터 에너지를 회수하려는 연구가 많이 진행되고 있다 (Lay et al., 2003). 그 대표적인 예의 하나가 혐기성 소화조를 이용한 메탄생산이다.

음식물쓰레기와 같은 유기성 고형물은 혐기성 산 발효를 통해 생분해성 물질로 변환시킨 다음 하수처리기의 탈질과정에서 외부 탄소원(Pavan et al., 1998)으로 이용하거나, 생물학적인 수소 생산(Das and Zeziroglu,

*Corresponding author. Tel: +82-32-860-7501, FAX: +82-32-863-4267, E-mail: hwangyw@inna.ac.kr (Hwang, Y.W.)

2001; Kataoka et al., 1997)으로 이용되고 있다. 대체에너지기술의 하나로 주목받는 미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)는 폐수 중의 오염 물질을 미생물의 먹이로서 제거하면서 연료로써 에너지이용을 동시에 할 수 있을 뿐만 아니라, 오염물질에서 직접 전기를 회수할 수 있는 고효율의 에너지 변환장치이다(Rabaey and Verstraete, 2005). 최근 Oh와 Logan은 음식물 쓰레기를 산발효하여 수소를 생산하고, 남은 산발효액을 미생물연료전지에 적용하는 연구를 수행하였다(Oh and Logan, 2005). 그러나 산발효액을 미생물연료전지에 보다 효율적으로 적용하기 위해서는 MFC에서 유기산의 이용특성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 유기성 고형물의 혐기성 산발효단계에서 생성되는 산발효액의 주요성분(차기철 등, 1994)인 acetate, propionate 및 butyrate를 MFC에 적용할 때 각 기질별 제거특성과 생산가능한 전기발생량을 평가하였다. 또한, 산발효액을 연료로 이용하는 MFC의 효율을 증진시킬 수 있는 방안을 검토하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 장치

본 연구에서 사용된 미생물연료전지는 cell type으로 산화전극부와 환원전극부를 양이온교환막으로 분리하여 제작하였으며, 구체적인 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 미생물연료전지는 산화전극부(anode)와 환원전극부(cathode)가 양이온교환막에 의해 분리되어 있고, 산화전극부는 혐기성 상태로 유지되는 반면, 환원전극부는 호기성 상태로 유지된다. 산화전극부에서는 기질이 산화될 때 발생한 전자가 미생물내부의 전

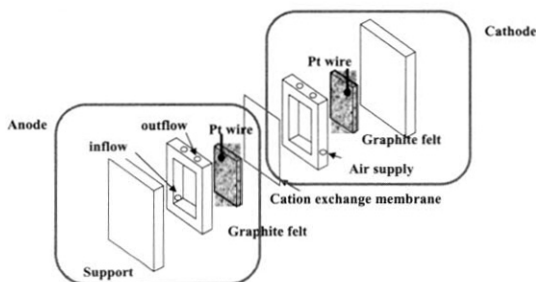


Fig. 1. Schematics of the microbial fuel cell.

자운반체를 거쳐 전극에 전달되며, 수소이온은 양이온교환막을 통하여 환원전극부로 이동한다. 전극을 통해 환원전극부로 이동한 전자는 전기를 생산하게 되고, 양이온교환막을 통해 이동한 수소이온 및 외부에서 공급된 산소와 반응하여 물을 생성한다.

전극은 백금선을 부착하고 백금 코팅을 안한 graphite felt (크기 $4 \times 8 \text{cm}^2$, 두께 6mm, 표면적 약 74cm^2 , Electrolytica Inc. USA)로서 환원전극부에 모두 설치하였으며, 양이온 교환막(Nafion 117, Dupont)은 0.5M H_2SO_4 과 초순수로 전처리 후 산화전극부와 환원전극부 경계에 사용하였다. 산화전극부와 환원전극부의 부피는 각각 전극을 제외하고 35mL 이었으며, 아크릴로 제작된 각 판 사이는 실리콘판을 이용하여 완전히 밀착시켜 주었다. 산화전극부와 환원전극부의 크기와 사용된 전극은 동일하지만, 산화전극부는 환원전극부와 다르게 미생물이 존재한다는 차이점이 있다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 운전조건

미생물연료전지의 운전은 각 기질별 특성을 파악하기 위해 회분식 실험과 연속식 실험을 실시하였다. 각 실험에 사용된 실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 산화전극부와 환원전극부 사이에는 저항을 설치하였으며, 전류를 측정하기 위해 multimeter(Model 2700,

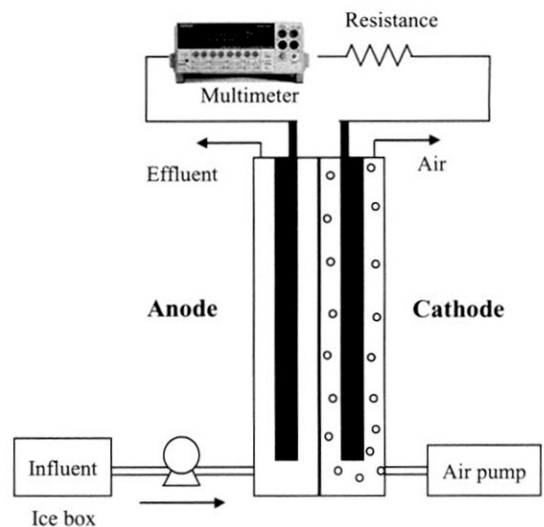


Fig. 2. Schematic diagram of the operating system.

Keithley)를 직렬로 연결해 주었다. 시료는 산화전극 부에서 상향류로 공급하였으며, 유출수는 COD_{Cr}과 유기산 분석을 실시하였다.

회분식 실험은 각 기질을 COD 기준으로 50~100mg/L로 제조하여 실험하였으며, 각 시료는 내부에 존재하는 DO 영향을 최소화하기 위해 질소가스로 5분간 탈기하였다.

연속식 실험에서는 시료를 산화전극부 하단을 통해 주입하여 상단으로 유출되는 상향류 형태로 운전하였다. 구체적인 운전조건은 Table 1에 나타내었다.

각각의 기질에 대해 인공폐수로 제조하여 사용하

Table 1. Operation condition of experiment

Item	Condition
Temperature(°C)	30 ± 1
pH	7.0 ± 0.1
Substrates	acetate, propionate, butyrate
COD(mg/L)	50 ~ 500
HRT(hr)	5.6
Working volume(cm ³)	35
Working volume/Electrode(m ³ /m ³)	1.82

Table 2. Composition of the basal and trace mineral solution

Reagent or Solution	Composition(g/L)
Basal solution	NaCl(40g), NH ₄ Cl(50g), KCl(5g), KH ₂ PO ₄ (5g), MgCl ₂ · 6H ₂ O(5g), CaCl ₂ · 2H ₂ O(2g)/L
Trace mineral solution	FeCl · 4H ₂ O(1g), MnCl ₂ · 4H ₂ O(1g), H ₃ BO ₃ (0.12g), CoCl ₂ · 6H ₂ O(0.2g), ZnCl ₂ (0.02g), Na ₂ SeO ₄ (0.02g), CuCl ₂ · 2H ₂ O(0.02g), NiCl ₂ · 6H ₂ O(0.02g), Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O(0.02g), Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O(0.02g), Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O(0.04 g), and 1 N HCl(10mL)/L

Table 3. Composition of the feeding solution

Reagent or Solution	Composition(L)
pH buffer	KH ₂ PO ₄ (4.79g), K ₂ HPO ₄ (3.37g)
Alkalinity	NaHCO ₃ (3.13g)
Basal solution	1mL
Trace mineral solution	5mL

였으며, 기질의 다른 영향을 줄이기 위해 기질과 농도에 관계없이 유입수 1L에 Table 2와 같이 제조된 basal solution 및 trace mineral solution을 각각 1mL, 5mL씩 동일하게 주입하고, NaHCO₃, KH₂PO₄, K₂HPO₄으로 알칼리도 및 pH를 조절하였다(Lovley and Phillips, 1988; Oh et al., 2004). 유입수 1L에 함유된 물질들은 Table 3에 나타내었다.

2.2.2. 미생물 식종

초기 미생물 식종은 S하수처리장의 소화슬러지를 이용하였는데, 이는 미생물연료전지에 이용되는 미생물이 소화슬러지에 존재하기 때문이다(Kim et al., 2004). 소화슬러지의 다른 이점은 미생물연료전지 산화전극부에 큰 영향을 미치는 용존산소를 슬러지내에 존재하는 다양한 미생물이 이용하여 산소영향을 최소화할 수 있다(Min et al., 2005).

2.3. 분석 방법

2.3.1. 수질분석

유입수와 유출수의 수질분석에서는 Standard Methods(APHA, 1995)에 준하여 COD_{Cr}을 분석하였으며, pH meter(Orion 720A)를 이용하여 pH를 측정하였다. 유기산 분석은 시료를 0.45µm membrane (ADVANTEC MFS, Inc.)으로 여과한 후 10% H₃PO₄와 1:1로 혼합하여 GC-FID(Agilent 6890)로 분석하였다. 구체적 분석조건은 Table 4에 나타내었다.

2.3.2. 전류측정 및 전하량 효율 계산

미생물연료전지에서 생산된 전류를 측정하기 위해 데이터 수집이 가능한 multimeter (Model 2700, Keithley)를 사용하였다. 데이터 수집은 실험에 따라 1초 또는 1분 간격으로 측정하여 저장하였다. 측정된

Table 4. Analytical method of VFAs

Item	Condition	Item	Condition
Injection Vol.	1µl	Inlet	Splitless(240°C)
Oven Temp.	120	Carrier Gas	He, 2.0 ml/min
Detector	FID(240°C)		
Column	HP-INNOWax(30m × 0.25mm × 0.15µm)		

전류로 식 (1)과 (2)를 이용하여 전압(voltage) 및 출력(power)을 구하였다.

$$V = I \times R \quad (1)$$

$$P = V \times I \quad (2)$$

여기서 $V(V)$ 는 전압, $I(A)$ 는 전류(current), $R(\Omega)$ 는 저항(resistance) 그리고 $P(W)$ 는 출력을 나타낸다.

제거된 COD가 어느 정도 전기로 전환되었는지 알기 위해서 이론적 전하량(theoretical coulombs: C_{Th})과 실험적 전하량(experimental coulombs: C_{Ex})과의 비를 나타낸 전하량 효율(coulombic efficiency: C.E.)를 각각 식 (3), 식 (4) 그리고 식 (5)를 통해서 구하였다.

$$C_{Ex} = \left(\sum_{i=1}^T V_i t_i \right) / R \quad (3)$$

$$C_{Th} = 0.125 \times F \times DCOD \times \text{working volume} \quad (4)$$

$$C.E. = C_{Ex} / C_{Th} \times 100 \quad (5)$$

식 (4)에서 0.125는 g COD 당 생산되는 전자 당량 수이고, F는 Faraday 상수로 값은 $96,485C/mol \cdot e^{-}$ 이다.

3. 결과 및 토의

3.1. 미생물 활성화

본 실험에서는 S하수처리장 혐기성 소화조에서 채취한 슬러지를 식중하였으며, 미생물의 활성화 정도를 판단하기 위해 저항을 연결하지 않은 open circuit 상태에서 전압을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내

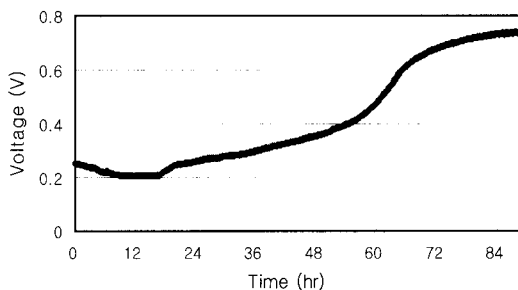


Fig. 3. Enrichment of microbial fuel cell with anaerobic sludge.

었다. 초기에 전압이 감소하다가 시간이 경과함에 따라 점차 증가하기 시작하였고, 60시간이 되는 시점에서는 전압이 급격히 증가하는 현상이 나타났다. 그 후 72시간 정도가 경과한 후부터는 전압이 0.75V 정도를 보였다. 이 같은 결과는 기존 연구(Kim et al., 2005)에서도 비슷한 수치를 나타내었다. 또한 미생물이 전극에 부착하여 활성을 보이는데 약 3일 정도 소요되어 혐기성 슬러지를 접촉한 Oh 등(Oh et al., 2004)의 논문과 비슷한 시간이 걸린 것으로 나타났다. 이것은 혐기성 미생물을 미생물연료전지 식종균으로 사용했을 때 안정화되는 시간이 3~4일 정도가 소요됨을 보여준다.

3.2. 회분식 실험결과

3.2.1. 저항에 따른 전기발생

산화전극부와 환원전극부를 연결하는 저항은 그 크기에 따라 전류 발생량에 영향을 미친다. 이 실험에서는 acetate를 100mg COD/L로 맞추어 사용하였으며, 이것을 산화전극부에 주입하여 각각 다른 저항(20, 98, 220 Ω)에 따라 발생하는 전류와 전하량 효율을 평가하였다.

Fig. 4의 (a)에 나타낸 저항별 전류발생 특성을 보면, 이미 기존문헌에서 알려진 바와 같이 낮은 저항에서 가장 높은 전류가 측정되었고, 시간이 지날수록 점차 감소하는 경향을 보였다. 발생하는 전류가 감소하는 경향은 낮은 저항이 높은 저항보다 다소 큰 기울기로 감소했다. 반면, 전류가 급격히 감소한 시간은 모든 저항에서 9~10시간으로 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4의 (b)에서 이론적 전하량은 COD_G 측정값을 이용하여 계산하였기 때문에 기질별로 다소 차이가 발생하였다. 전하량 효율은 20 Ω 에서 87.1%를 나타냈지만, 220 Ω 에서는 44.9%로, 낮은 저항에서 높은 전하량 효율을 보였다. 이처럼 저항에 따라 전하량 효율이 큰 차이를 보이는 것은 환원전극부에서 산소가 전자를 수용하는 반응보다는 산화전극부에서 미생물로부터 전자가 전극으로 전달되는 반응이 제한적인 것으로 추정할 수 있다(Gil et al., 2003). 또한 전자가 높은 저항 때문에 전기회로를 통한 이동보다는 SO_4^{2-} , NO_3^- 또는 양이온교환막을 통해 확산된 산소에 의해 소모됐을 가능성도 있다.

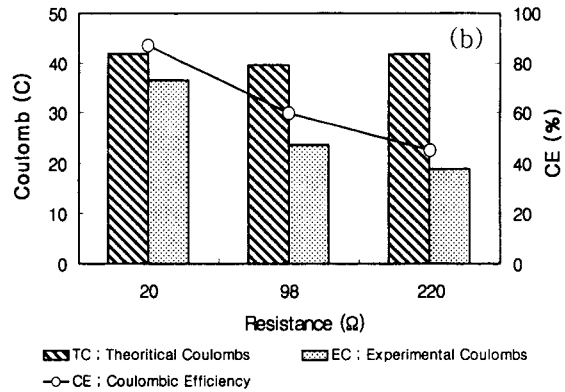
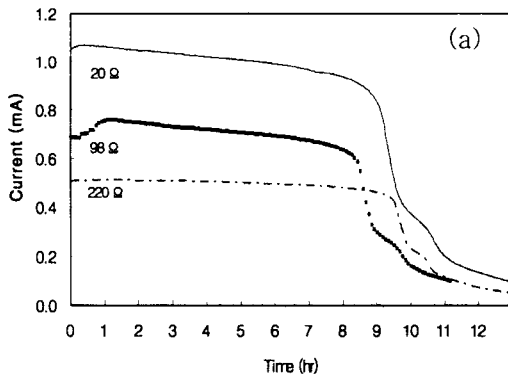


Fig. 4. Effects of resistance on (a) current and (b) coulombic efficiency in a MFC with acetate.

이상의 결과로부터 산화전극부에서 환원전극부로 전자가 이동할 때 저항이 커질수록 전기로 이용되는 비율도 크게 감소함을 알 수 있었다.

3.2.2. 기질에 따른 전기발생

기질변화에 따른 전기발생 특성을 알아보기 위해 acetate, propionate 및 butyrate를 50~100mg COD/L 범위로 제조하여 각각 미생물연료전지 산화전극부에 주입하고 발생된 전류를 측정하였다. 저항은 연속류 실험에서 높은 출력밀도를 보인 98Ω을 연결하여 실험하였으며, 기질별로 다른 농도에서 기질별 전류발생 특성과 전하량 효율을 측정하였다.

Fig. 5에 나타난 저항 98Ω에서 기질별 전류발생 특성을 보면, acetate는 투입초기부터 높은 전류가 발생되었고, 점차 전류가 감소하는 특성을 보였다. 그러나 propionate는 투입초기부터 acetate의 약 60% 정도의 전류세기를 나타내었다. Butyrate는 초기 3시간 동안에는 낮은 전류세기를 보이다가 그 후에는 전류가 급격히 증가하여 acetate와 비슷한 전류를 발생하였다. Acetate가 이용될 때 전체적으로 높은 전류가 발생했으며, butyrate, propionate 순으로 발생하는 전류가 낮아졌다. 이처럼 사용된 기질에 따라 전류가 발생하는 경향이 뚜렷이 차이를 보이고 있었으며, 기질별로 농도를 2배 정도 높여 주입하여도 전류가 발생하는 경향은 비슷하였고, 전류발생 시간만 증가하였다.

기질별 이용속도에서는 전류가 급격히 감소하기 전까지의 시간이 사용된 기질 모두 각기 다른 농도에서 시간당 11~12mg/L 정도의 제거 속도로 거의 비

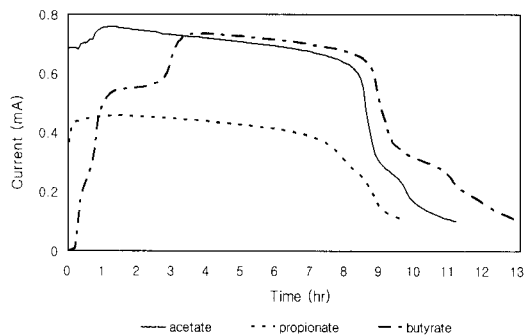


Fig. 5. Current generations at different EC concentration of substrate changes: acetate 94.1mg COD/L, propionate 90.8mg COD/L, butyrate 108.6mg COD/L.

슷하였다.

Fig. 6에 나타난 저항 98Ω에서 기질별 전하량 효율을 살펴보면 acetate가 60% 정도로 가장 높았고, butyrate 50%, propionate가 40% 내외로 나타났다. 같은 기질에서 농도가 달라져도 전하량 효율은 큰 차이를 보이지 않았고, 기질이 달라졌을 때 전하량 효율은 10~20% 차이를 보였다. 이로부터 COD가 분해되는 정도는 미생물연료전지의 전류 발생에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었으며, 그 중 가장 분해가 쉬운 acetate가 전하량 효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

3.3. 연속류 실험결과

3.3.1. 기질별 출력밀도

미생물연료전지를 전기에너지로서 평가하기 위해서

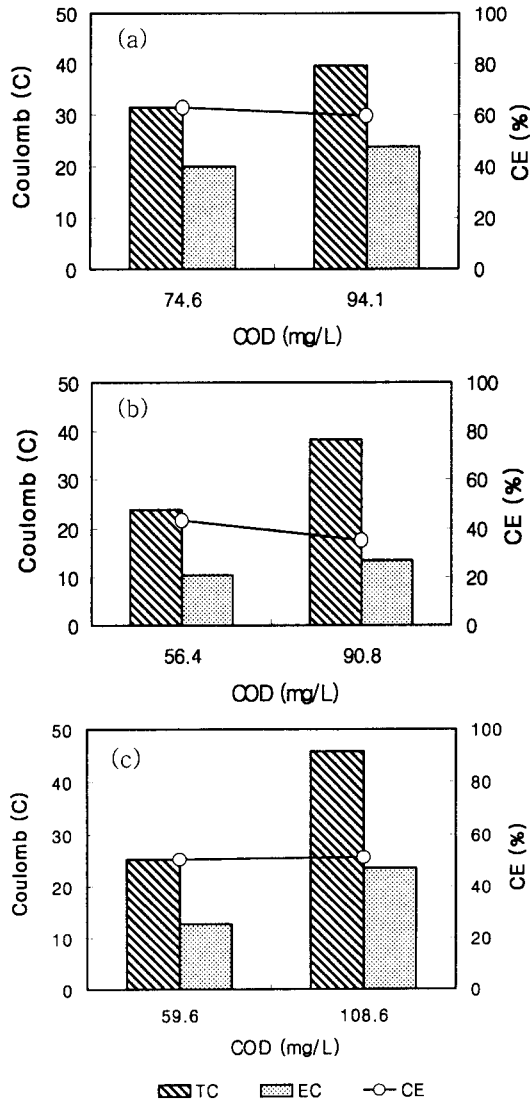


Fig. 6. Coulombic efficiencies with different substrate: (a) acetate, (b) propionate, and (c) butyrate.

는 전류와 함께 전압도 같이 고려된 출력을 평가하여야 한다. 일반적으로 미생물연료전지에서는 발생하는 전류가 외부저항 크기에 반비례하기 때문에 전류가 높으면 전압이 낮아지고, 전류가 낮으면 전압이 높아지는 현상이 나타난다.

기질별로 500mg COD/L를 주입하면서 전류가 일정하게 발생할 때 저항을 변화시키면서 전류와 전압을 구하고, 전류와 전압에서 구한 출력을 전극 표면적으로 나누어 출력밀도를 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

낮은 저항영역에서는 저항이 증가할 때 전류가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었고, 높은 저항영역에서는 저항이 증가하여도 전류가 크게 낮아지지 않았다. 저항 200Ω까지는 전류가 감소됨에도 불구하고 출력밀도는 증가하였지만, 그 이후부터는 감소하였다. 사용된 세 가지 기질 모두 200Ω에서 가장 높은 출력밀도를 보였으며, 기질별로는 같은 저항에서 출력밀도가 butyrate, acetate, propionate 순으로 높게 나타났다. 최대 출력밀도는 butyrate 6.8mW/m², acetate 6.1mW/m², propionate 5.2mW/m²로 나타났다.

회분식 실험에서 기질별 전하량 효율은 acetate 60%, butyrate 50% 그리고 propionate 40% 정도로 acetate가 가장 높게 나타났는데, 연속식 실험의 기질별 출력밀도는 butyrate가 acetate보다 다소 높게 나타났다. 이것은 전하량 효율과 출력밀도가 정비례관계는 아니라는 것을 나타내며, 기질에 따라 다양하게 나타날 수 있다(Min and Logan, 2004). Min 등도 발효가 가능한 기질인 starch, glucose 그리고 dextran은 최대출력밀도가 각각 261, 220, 189mW/m² 이었고, 전하량 효율은 21, 14, 17%로 나타났다(Min and Logan, 2004). 반면 acetate와 butyrate는 최대출력밀도가 309, 274mW/m² 그리고 전하량 효율이 65, 50%로 높게 나타나 본 연구의 결과와 유사한 전하량 효율을 얻었다. 발효가 가능한 기질이 전하량이 낮은 이유는 COD의 일부가 수소나 메탄과 같은 가스 물질로 손실되는 양이 많기 때문으로 추측된다(Min and Logan, 2004).

3.3.2. 기질 농도별 전류발생

기질 농도별 전류발생 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

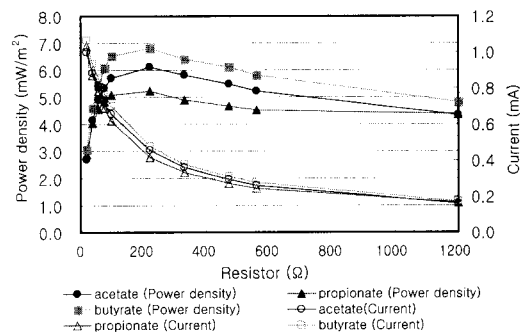


Fig. 7. Power densities with different substrates.

실험 초기에 기질을 낮은 농도로 주입했을 때는 사용된 세가지 기질 모두 낮은 전류를 나타냈다. 이렇게 낮은 전류를 나타내는 원인으로서는 음극부가 낮은 농도를 유지하기 때문이라고 추측할 수 있는데, 미생물 연료전지는 기질 농도에 따라라도 발생하는 전류가 영향을 받는다. Gil 등, Liu 등 그리고 Min 등의 연구에서도 기질농도가 증가할수록 발생하는 전류와 출력 밀도 역시 증가한다고 알려졌다(Gil et al., 2003; Liu et al., 2004; Min and Logan, 2004). 그러나 본 실험에서 나타난 결과로 유입수의 COD 농도가 300mg/L 이상으로 주입되고, 유출수의 COD 농도가 100mg/L 이상으로 유지됐을 때 전류가 일정하게 흐르면서 더 이상 증가하지 않았다. 산화전극부에 매개체를 사용하지 않은 Gil 등의 실험에서도 50mg COD/L의 폐수를 회분식으로 주입했을 때 최대 전류가 발생되었고, 농도를 증가시켜도 전류가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다(Gil et al., 2003).

COD가 제거됨에 따라 전하가 생성되는데 전하량 효율은 낮은 COD 농도에서 낮은 값을 유지하였다. COD 100~200mg/L 사이에서는 전하량 효율이 30~40%로 나타났으나 전류값과 더불어 매우 불안정하였다. 그러나 COD가 300~500mg/L로 높아지면서 전류가 안정된 반면 전하량 효율은 20~30% 내외로 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 acetate와 butyrate를 사용한 Liu 등의 결과에서도 비슷한 경향을 나타냈는데, acetate 농도가 80mg/L에서 800mg/L로 증가했을 때 전하량 효율이 28.3%에서 13.2%로 감소하였고, butyrate 농도가 75mg/L에서 1,000mg/L로 증가했을 때는 15%에서 7.8%로 낮아진 결과를

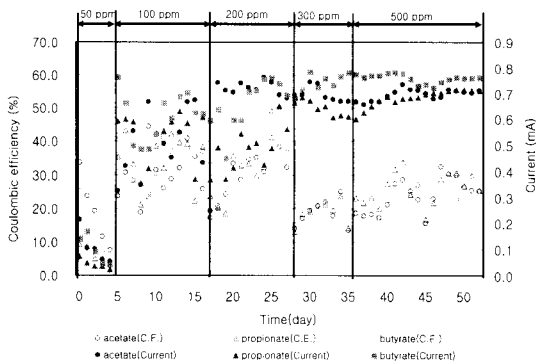


Fig. 8. Current production and coulombic efficiencies at various substrate concentrations at the fixed resistance of 98Ω.

보였다(Liu et al, 2005). 기질별로 전류세기는 butyrate가 가장 높았고, acetate 그리고 propionate 순이었다. COD 농도는 같았지만, 발생하는 전류와 전하량 효율은 다소 차이가 발생되었다. 이 같은 원인으로서는 COD 농도는 같지만, 기질별로 분해되는 과정이 다르기 때문으로 추측되는데, 다음 절에서 원인을 살펴보았다.

3.3.3. 기질별 유기산 분석

앞 절에서 처리된 유출수에 대해 유기산을 분석하여 미생물연료전지 내에서의 기질성장 변화를 관찰하였다. 각 기질에 대해 유입수 농도가 300mg COD/L

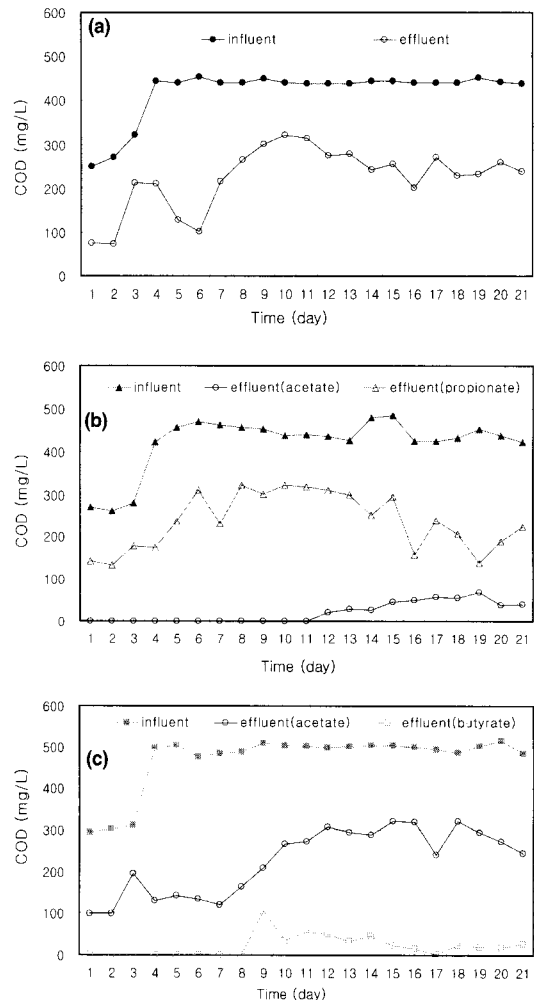


Fig. 9. Changes in VFA concentrations at the fixed resistance of 98Ω.: (a) acetate, (b) propionate, and (c) butyrate.

이상일 때부터 측정하였는데 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 각 결과는 COD로 환산하여 나타내었고, 유입수 농도가 500mg COD/L 일 때 유출수는 300mg COD/L 전후로 나타났다.

유입수가 acetate일 때는 유출수에서 다른 VFAs성분을 볼 수 없었지만, propionate와 butyrate는 유출수에서 acetate가 검출되었다. 그러나 두 기질이 큰 차이점을 보였는데, propionate는 유출수에 propionate가 주를 이룬 반면 butyrate는 유출수에 acetate가 대부분을 이루고 있었다.

Propionate를 500mg COD/L로 증가했을 때 전류가 증가하여 acetate를 주입한 반응기와 비슷한 값을 보였는데, 이때의 유출수 성상을 살펴보면 acetate가 검출된 것을 볼 수 있었다. 유입수의 propionate 농도가 500mg COD/L 이하였을 때에는 acetate가 검출되지 않았고, 상대적으로 낮은 전류를 보였는데, 이는 propionate에서 acetate로의 전환 속도가 전류생산에서 제한인자로 작용한 것으로 보인다. 반면 butyrate는 acetate로 빠르게 전환되어 상대적으로 높은 전류를 생산한 것으로 판단된다.

이 결과로 토대로 앞 절에서 설명한 기질에 따른 전기발생 부분을 재해석하였다. Fig. 5에 제시된 바와 같이 acetate는 주입 초기부터 높은 전류가 발생했던 것과 달리 butyrate는 3시간 정도 후부터 acetate와 비슷한 세기의 전류가 흘렀고, propionate는 계속 낮은 전류가 흘렀다. Butyrate는 주입초기 acetate로 분해되면서 전환된 만큼 전류가 흘렀고 3시간 이후부터는 acetate가 축적이 되어 높은 전류가 발생한 것으로 보인다. 반면 propionate는 butyrate보다 acetate로의 분해속도가 느리고 acetate가 전기로 이용되는 속도보다 분해속도가 느려서 낮은 전류를 생산한 것으로 사료된다. 이는 미생물연료전지에서 acetate가 주 기질로 이용된다는 것을 나타내는 것이다.

Butyrate와 propionate가 acetate로 변환되는 반응을 식 (6)과 (7)에 나타내었다.

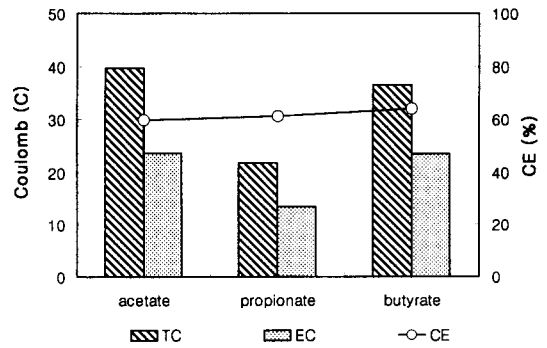
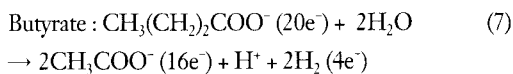
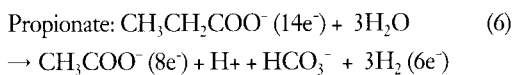


Fig. 10. Coulombic efficiency with different substrates considering acetate is a only substrate to be converted into current.

두 기질 모두 acetate로 변환될 때 유입된 COD중 일부가 수소로 변환되며, 나머지 COD중 propionate는 약 57%, butyrate는 약 80% 정도가 acetate로 변환된다. 만약 미생물연료전지에서 acetate가 주 기질로 이용된다면, 회분식 실험에서 도출된 기질별 전하량 효율인 acetate 60%, butyrate 50% 그리고 propionate 39%로 나온 결과가 설명이 가능하다. 식 (6)과 (7)을 이용하여 이론적 전하량을 acetate 기준으로 계산한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Propionate와 butyrate 모두 전하량 효율이 60% 이상으로 acetate 보다 효율이 더 좋게 나타났다. 이것은 기질로 acetate만 이용된 것이 아니라 일부 다른 기질이 이용되었기 때문으로 사료된다. Propionate와 butyrate는 acetate로 분해 시 수소를 생산하므로 수소를 이용했을 가능성을 생각해 볼 수 있다. 또한 기질별 출력밀도 실험에서 butyrate가 acetate에 비해 더 큰 출력밀도를 보였는데, 이는 butyrate 분해 시 생성되는 acetate와 수소가 동시에 전류로 전환됐기 때문으로 추측된다. 따라서 앞으로 butyrate 분해 시 발생하는 수소가 전기생산에서 어떤 역할을 했는지 추가적인 연구가 필요하다.

3.3.4. 기질별 유기산 분석

Acetate, propionate 그리고 butyrate를 각각 300mg COD/L로 맞추어 반응기로 주입한 경우 유입·유출수의 COD 농도 변화를 Fig. 4.13에 나타내었다. 기질별로 평가했을 때와 비교해보면 propionate는 단일로 존재했을 때보다 더 분해가 잘 이루어지지 않은 것에 반하여, butyrate는 빠르게 분해가 된 것을 볼 수

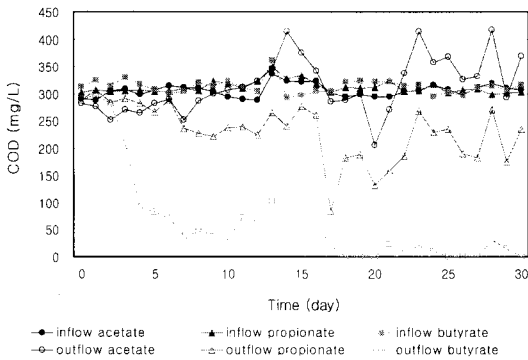


Fig. 11. Variation of VFA concentrations.

있다. 이때, butyrate와 propionate가 분해되면서 생성된 acetate로 인해 유출수가 유입수보다 acetate 농도가 더 높아지는 현상이 나타났다.

전체적인 결과를 보면 butyrate가 propionate보다 acetate로의 전환이 빠르게 이루어져 전기 생산에서 더 효율적인 것으로 나타났고, propionate는 상당량이 제거되지 않았다. 혐기성 소화공정에서도 열역학적으로 분해가 어려운 propionate 생성은 아세트산 및 메탄으로의 전환이 어려워 정상적인 운영을 어렵게 한다. 미생물연료전지에서도 propionate는 기질 이용이 어렵고, 전하량 효율 및 출력밀도도 낮은 것으로 나타났다.

3.3.5. 미생물연료전지 적용성

미생물연료전지에서 전기발생에 영향을 주는 요인으로는 1) 미생물의 기질 산화반응 속도, 2) 미생물이 전극에 전자를 주는 속도, 3) 양이온교환막을 통한 수소이온 이동 속도, 4) 전자전달회로에 사용되는 저항 그리고 5) 환원전극부에서의 산소소모 속도 등이 있다(Gil et al., 2003). 따라서 미생물연료전지를 에너지 회수를 목적으로 적용하기 위해서는 사용되는 기질, 미생물 종류, 전극 종류 등과 같은 인자를 고려해야 한다. 현재까지 미생물연료전지에서 회수되는 전기를 바로 이용하기에는 출력밀도가 낮아, 미생물연료전지 내부에 매개체를 사용하거나 전극에 백금 코팅을 하여 출력을 높이는 연구도 이루어지고 있다(Moon et al., 2005; Pham et al., 2004). 그리고 전기 생산 후 배출된 유출수의 COD가 높을 경우 호기성 생물학적 공정 등을 이용한 적정처리가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 acetate, propionate 그리고 butyrate를 이용하여, 미생물연료전지에서 전류 생산을 위한 회분식 실험과 연속식 실험을 실시하였다. 미생물연료전지 내에서 각 기질의 정상변화와 전류발생 특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미생물연료전지 회로에 연결되는 저항에 따라 전하량 효율은 큰 차이를 보였으며, acetate 적용 시 20Ω에서 약 87%, 220Ω에서는 약 45%의 전하량 효율을 보여, 저항이 높을 때 기질이 전기로 이용되는 양이 크게 감소함을 확인할 수 있었다.

2) 기질별 최대 출력밀도는 butyrate 6.8mW/m², acetate 6.1mW/m², propionate 5.2 mW/m² 로 butyrate가 가장 높았다.

3) 미생물연료전지에서 propionate 및 butyrate는 acetate로 변환되면서 높은 전류를 생산하였고, 이때 생산되는 H² 역시 전류 생산에 일정부분 기여하는 것으로 사료된다.

4) Butyrate가 propionate보다 acetate로의 전환이 빠르게 이루어져 전기 생산에서 더욱 효율적인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교 서해연안환경연구센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 서해연안환경연구센터에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. APHA AWWA, and WEF (1995), Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed..
2. Das, D. and Veziroglu, T.N. (2001) Hydrogen production by biological processes: a survey of literature, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**(1), pp. 13-28.
3. Gil, G.C., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, M., Jang, J.K., Park, H.S. and Kim, H.J. (2003) Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell, *Biosen. Bioelectron.*, **18**(4), pp. 327-334.
4. Kataoka, N., Miya, K. and Kiriyama, K. (1997) Studies on

- hydrogen production by continuous culture system of hydrogen-producing anaerobic bacteria, *Wat. Sci. Technol.*, **36**(6-7), pp. 41-47.
5. Kim, J.R., Min, B. and Logan, B.E., (2005) Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **68**(1), pp. 23-30.
 6. Kim, B.H., Park, H.S., Kim, H.J., Kim, G.T., Chang, I.S., Lee, J. and Phung, N.T. (2004) Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **63**(6), pp. 672-681.
 7. Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, S.H., Chang, I.S., Kim, M. and Kim, B.H., (2002) A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Enzyme Microb. Technol.*, **30**(2), pp. 145-152.
 8. Lay, J.J., Fan, K.S., Chang, J.L. and Ku, C.H. (2003) Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **28**, pp. 1361-1367.
 9. Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1988) Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**(6), pp. 1472-1480.
 10. Liu, H., Cheng, S. and Logan, B.E. (2005) Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(2), pp. 658-662.
 11. Liu, H., Ramnarayanan, R. and Logan, B.E. (2004) Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(7), pp. 2281-2285.
 12. Min, B. and Logan, B.E. (2004) Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(21), pp. 5809-5814.
 13. Min, B., Shaoan, C. and Logan, B.E. (2005) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells, *Wat. Res.*, **39**(9), pp. 1675-1686.
 14. Moon, H. S., Chang, I. S. and Kim, B. H. (2005) Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell, *Bioresource Technol.*, (in Press).
 15. Oh, S. and Logan, B.E., (2005) Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies, *Wat. Res.*, **39**(19), pp. 4673-4682.
 16. Oh, S., Min, B. and Logan, B.E. (2004) Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), pp. 4900-4904.
 17. Pavan, P., Battistoni, P., Traverso, P. and Musacco, A. (1998) Effect of addition of anaerobic fermented OFMSW (Organic Fraction of Municipal Solid Waste) on biological nutrient removal(BNR) process : preliminary results, *Wat. Sci. Tech.*, **38**(1), pp. 327-334.
 18. Pham, T. H., Jang, J. K., Chang, I. S. and Kim, B. H., (2004) Improvement of cathode reaction of a mediatorless microbial fuel cell, *J. Microbiol. Biotechnol.*, **14**(2), pp. 324-329.
 19. Rabaey, K. and Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *Trends Biotechnol.*, **23**(6), pp. 296-298.
 20. 차기철, 김동진, 野池澣也 (1994) 혐기성 산발효에 있어서 기질분해의 특성과 세균군의 분포에 미치는 온도의 영향. *대한환경공학회지*, **16**(8), pp. 995-1005.