

Effects of operating parameters on the performance of continuous flow microbial fuel cell

연속식 미생물연료전지 성능에 미치는 운전변수의 영향

Jae-Woo Chung^{1*} · Young-Dae Choi¹ · Myoung-Eun Lee¹ · Young-Chae Song² · Jung-Hui Woo² · Kyu-Seon Yoo³ · Chae-Young Lee⁴

정재우^{1*} · 최영대¹ · 이명은¹ · 송영채² · 우정희² · 유규선³ · 이채영⁴

¹Department of Environmental Engineering, Green Technology Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology · ²Department of Environmental Engineering, Korea Maritime University · ³Department of Civil and Environmental Engineering, Jeonju University · ⁴Department of Civil Engineering, The University of Suwon

¹경남과학기술대학교 환경공학과, 녹색기술연구소 · ²한국해양대학교 환경공학과 · ³전주대학교 토목환경공학과 · ⁴수원대학교 토목공학과

Abstract : Effects of operating parameters such as hydraulic retention time(HRT), recycle ratio and influent COD concentration on the performance of a continuous flow microbial fuel cell(MFC) were investigated. Decrease of HRT improved mass transfer of substrate to electrogenic microorganisms, therefore resulting in increased electrode voltage and power generation of MFC. Increase of HRT promoted COD removal by elongating retention time for COD removal in MFC. Recycling of effluent increased the COD removal and coulombic efficiencies by returning suspended microorganisms into MFC. Increase of influent COD enhanced COD removal due to the improved mass transfer of substrate. Decrease of coulombic efficiency by the increase of the HRT and influent COD concentration indicated that they enhanced the activities of fermentative bacteria.

Key words : continuous flow MFC (microbial fuel cell), electricity generation, hydraulic retention time, recycle ratio, influent COD concentration

주제어 : 연속식 미생물연료전지, 전기생산, 수리학적 체류시간, 반송비, 유입 COD 농도

1. 서론

미생물연료전지(MFC, microbial fuel cell)는 유기물이 지니고 있는 화학적에너지를 전기적 활성을 가진 미생물의 촉매작용을 이용하여 전기에너지를 전환시키는 기술로서 기존의 폐수처리시스템을 대체할 수 있는 잠재적인 기술로 주목받고 있다 (Logan et al., 2007; Song et al., 2010). 미생물연료전지는 미생물에 의해 유기물의 산화가 이루어지는 음극(anode), 음극에서 생성된 전자, 양성자, 환원제의 반응에 의해 환원이 일어나는 양극(cathode), 이들을 공간적으로 분리하

는 분리막과 전극을 연결하는 전기회로로 구성된다 (Logan, 2007; Rabaey and Verstraete, 2005; Song et al., 2012a).

미생물연료전지 기술은 현재까지의 강도 높은 연구들을 통해 빠르게 발전하여 왔으나 상용화 기술로서 개발되기 위해서 해결해야 할 과제들이 많이 남겨져 있는 상태이다 (Lee et al., 2011). 최근까지 이루어진 대부분의 연구들은 실험실 규모의 회분식 반응기에서 전기수율 향상에 초점을 두고 진행되어 왔다. 일부 연구그룹에 의해 미생물연료전지의 상용화를 위해 필수적인 경제적이고 효율적인 재료의 개발이나 반응기 구조에 관한 연구가 이루어지고 있으나 현장적용을 위한 시스템의 설계 및 운전인자를 규명하기 위한 연구가 부족한 상황이다 (Song et al., 2012a; Song et al.,

* Received 25 March 2012, revised 12 August 2013, accepted 14 August 2013.

* Corresponding author: Tel : 055-751-3348 Fax : 055-751-3484 E-mail : jwchung@gntech.ac.kr

2012b; Yoo et al., 2012). 특히, 미생물연료전지 기술의 현장적용을 위해 필수적인 연속식 운전에 관한 연구결과는 매우 부족한 실정이다. 연속식 미생물연료전지에서 전기생산이나 COD 제거특성에 미치는 수리학적 체류시간 등 운전인자의 영향에 관한 연구가 부분적으로 이루어지고 있으나 시스템 최적화를 위한 운전조건의 규명이 이루어지지 않은 상태이다 (Feng et al., 2010; Lorenzo et al., 2009; Wen et al., 2010).

연속식 미생물연료전지 성능에는 기질의 농도, 수리학적 체류시간, 반송비 등을 포함한 여러 가지 운전인자들이 영향을 줄 수 있다. 미생물연료전지를 현장에 적용하기 위해서는 다양한 운전인자들의 영향에 대한 명확한 규명이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 air-cathode 형태의 연속식 미생물연료전지 시스템을 구성하여 전기생산 및 오염물질 제거에 미치는 수리학적 체류시간(HRT, hydraulic retention time), 반송비(recycle ratio), 유입수 COD 농도의 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에서 구성된 연속식 미생물연료전지 시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 아크릴을 사용하여 1.4 L의 부피로 제작되었으며 내부에 일정한 간격으로 3개의 전극체를 설치하였다. 전극은 air-cathode 형태의 구조로서 분리막을 사이에 두고 환원전극과 산화전극이 양쪽 면에 위치하고 있다. 환원전극은 $12 \times 12 \text{ cm}^2$ 의 정사각형 스테인레스 망(30mesh)을 집전체로 사용하여 Fe-Cu-Mn 복합금속촉매를 담지시킨 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)를 부착시켜 사용하였다. 환원전극의 수밀성을 유지하기 위해 CNT의 결합제로 PTFE(polytetrafluoroethylene, 60 % wt. dispersion in water, sigma-aldrich Co., St. Louis, USA)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 환원전극의 제

조방법은 이미 발표된 논문에 자세하게 설명되어 있다(Song et al., 2012b; Yoo et al., 2012). 산화전극은 팽창흑연(EG, expanded graphite)과 CNT를 1:2로 Nafion 용액과 혼합하여 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 스테인레스 망에 부착하여 제작하였다. 팽창흑연을 만들기 위해 산처리된 흑연을 구입하여 마이크로웨이브로 10초간 열처리한 후에 pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척하여 건조시켰다. 환원전극과 산화전극을 분리하기 위한 분리막으로 폴리프로필렌 재질의 부직포를 사용하였다. 전극체는 구분을 위해 유입구로부터 1 ~ 3번의 번호를 매겨 표시하였으며 전극체를 구성하는 2개의 전극들은 병렬로 연결하여 실험하였다.

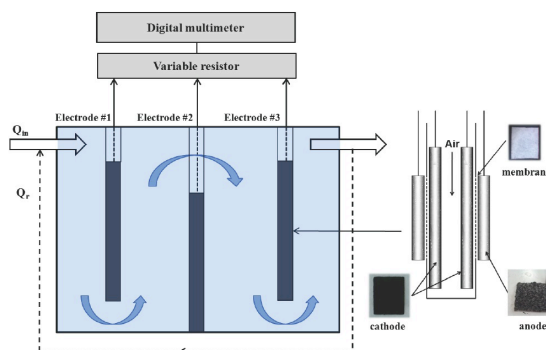


Fig. 1. Schematic diagram of continuous flow microbial fuel cell (MFC)

2.2 미생물연료전지 운전

연속식 미생물연료전지에 미생물을 접종하기 위해 J하수처리장 혐기성 소화조에서 채취한 슬러지를 인공폐수와 1:1로 혼합하여 외부저항이 30 Ω인 조건에서 일주일동안 정치시켰다. 본 연구에서 사용된 인공폐수는 아세테이트(1000 mg COD/L)를 기질로 사용하였으며 영양염류 및 비타민을 소량 혼합하고 전도도 조절을 위해 NH_4Cl 및 KCl 을 첨가하였다(Table 1). 미생물 접종이 이루어진 후에 전극 양단의 전압을 관찰하면서 인공폐수를 연속적으로 주입하였다. 인공폐수의 초기 pH 및 전도도는 각각 7.2 ~ 7.6,

32.2 ~ 35.4 mS/cm의 범위를 가진다. 모든 실험은 30 °C로 유지되는 온도 조절용 상자 내에서 연속식으로 약 6개월간 수행되었다.

연속식 미생물연료전지의 성능에 미치는 운전변수의 영향을 관찰하기 위해 수리학적 체류시간, 반송비(Q_r/Q_{in}), 유입수 COD 농도를 주요 운전인자로 설정하였다. 수리학적 체류시간은 1 ~ 3 시간, 반송비는 0.5 ~ 2, 유입수 COD는 200 ~ 1000 mg/L의 범위에서 각각 변화시켰다. 모든 실험들은 2회 반복하여 수행되었으며 평균값을 대표값으로 하였다.

Table 1. Composition of artificial wastewater

Component	Content
Acetate(g/L)	2.50
NH ₄ Cl(g/L)	0.31
KCl(g/L)	0.13
NaHCO ₃ (g/L)	16.8
Mineral(mL)	12.5
Vitamin(mL)	12.5
K ₂ HPO ₄ (g/L)	5.36
KH ₂ PO ₄ (g/L)	2.50

2.3 측정 및 분석

미생물연료전지의 전기적 특성을 관찰하기 위해 산화전극과 환원전극을 외부저항과 연결하고 저항 양단의 전압을 측정하였다. 미생물연료전지에서 발생하는 전류(I)는 옴의 법칙에 따라 전압(V)을 저항(R)으로 나누어서 구할 수 있으며 전력(P)은 전압(V)과 전류(I)를 곱하여 구할 수 있다 (Lee et al., 2011; Logan, 2007). 외부저항으로 0 ~ 1,000 Ω 범위에서 조절할 수 있는 가변저항기를 이용하였으며 전압 측정을 위해 디지털멀티미터(Digital multimeter, Keithley 2701, USA)를 사용하였다. 연속식 미생물연료전지의 분극곡선(polarization curve)과 전력밀도곡선(power density curve)를 얻기 위해서 전류가 흐르지 않는 조건에서 열린 회로전압(OCV, open circuit voltage)을 측정

한 후에 1,000 Ω에서 1 Ω으로 단계적으로 저항을 변화시키면서 전압을 측정하였다. 미생물연료전지의 유입수와 유출수의 COD 농도는 일정량의 시료를 채취하여 1.2 μm의 여과지를 통과시킨 후에 Standard method에 따라 이루어졌다 (APHA, AWWA, WEF, 1992). 미생물연료전지에서 이론적으로 얻을 수 있는 전하량에 대한 실제로 얻어지는 전하량의 비로 정의되는 쿨롱효율(C_E)은 식 (1)에 의해 계산될 수 있다 (Logan, 2007).

$$C_E = \frac{8I}{Fq\Delta COD} \quad (1)$$

여기서, I는 전류(A), F는 패러데이 상수(96,500 C/mol)이며 q는 유속(L/s), ΔCOD는 제거되는 COD의 양을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수리학적 체류시간의 영향

외부저항이 30 Ω인 조건에서 미생물연료전지의 안정적인 운전이 이루어질 때, 수리학적 체류시간의 변화에 따른 전압과 전류를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전극별 전압과 전류는 1번 전극(E1)이 0.22 ~ 0.24 V와 7.27 ~ 8.03 mA, 2번 전극(E2)이 0.18 ~ 0.21 V와 5.90 ~ 7.10 mA, 3번 전극(E3)이 0.14 ~ 0.15 V와 4.53 ~ 4.90 mA의 범위를 가지며 수리학적 체류시간이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 실험된 범위에서 수리학적 체류시간이 작을수록 전압이 증가하는 현상은 체류시간이 짧을수록 고농도의 기질이 빠르게 공급되어 물질전달이 원활하게 이루어기 때문인 것으로 판단된다. 또한 동일한 수리학적 체류시간 조건에서 전극이 유입구로부터 멀어짐에 따라 전압 및 전류가 약간 감소하는 현상도 유입구로부터 멀어질수록 기질의 농도가 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

미생물연료전지의 전기적 성능에 미치는 수

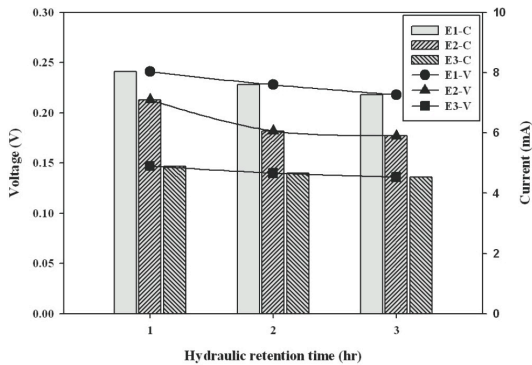


Fig. 2. Effect of hydraulic retention time on voltage and current of microbial fuel cell

리학적 체류시간의 영향을 관찰하기 위해 1번 전극의 체류시간별 분극곡선 및 전력밀도곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 전류가 흐르지 않는 조건에서 측정된 열린회로전압(OCV)의 값은 0.51 ~ 0.48 V의 범위에서 체류시간이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 최대전력밀도는 모든 조건에서 외부저항이 30 Ω인 조건에서 얻어졌으며 수리학적 체류시간이 1시간에서 3시간으로 증가함에 따라 291.28 mW/m², 199.66 mW/m², 173.60 mW/m²으로 감소하였다. 이러한 결과는 앞에서 살펴본 바와 같이 수리학적 체류시간이 감소할수록 기질의 공급속도가 증가하므로 전극으로 물질전달이 원활하게 이루어져서 얻어진 결과로 판단된다. 미생물연료전지의 전기생산 특성은 시스템의 내부저항의 영향을 받게 된다 (Liang et al., 2007; Logan et al.,

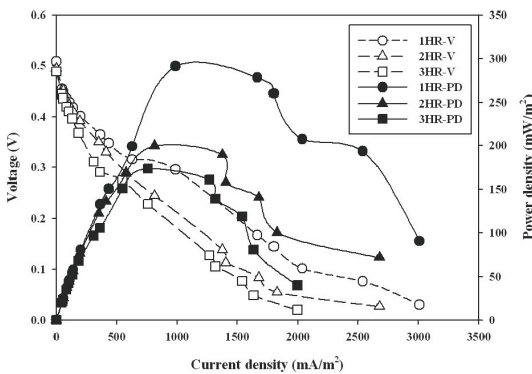


Fig. 3. Effect of hydraulic retention time on polarization and power density of microbial fuel cell

2007; Song et al., 2010). 유입수의 기질농도가 증가하면 빠른 물질전달에 의해 내부저항이 감소하므로 전기수율이 증가하게 된다.

Table 2는 수리학적 체류시간에 따른 COD 제거효율과 쿨롱효율을 나타내고 있으며 체류시간이 증가할수록 COD 제거효율은 증가하고 쿨롱효율은 감소하는 것으로 나타났다. 수리학적 체류시간이 1시간에서 3시간으로 증가함에 따라 COD 제거율은 10.0 %에서 40.9 %로 증가하였으며 쿨롱효율은 4.93 %에서 3.78 %로 감소하였다. 수리학적 체류시간이 증가함에 따라 COD 제거효율이 증가하는 현상은 Feng 등(2010)에 의해서 수행된 연속식 실험에서 관찰된 현상과 유사하다. 이러한 결과는 수리학적 체류시간이 증가할수록 반응기로 유입되는 COD 부하량이 감소하고 상대적으로 유기물이 반응기내에서 오랜 시간동안 분해되기 때문에 얻어진 결과로 판단된다. COD 제거효율이 증가함에도 불구하고 쿨롱효율이 감소하는 현상은 쿨롱효율이 전기적 특성과 더불어 COD 제거특성에 의해 동시에 영향을 받기 때문이며 수리학적 체류시간이 증가함에 따라 전기생성의 발효 등에 의한 유기물 제거가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 미생물 연료전지에 접종된 미생물은 하수처리장에서 채취된 혼합미생물이므로 전기생성 미생물(electrogenic bacteria)뿐만 아니라 다양한 발효성 미생물(fermentative bacteria)이 함께 존재할 수 있다.

3.2 반응비의 영향

수리학적 체류시간이 3시간인 조건에서 반응

Table 2. COD removal and coulombic efficiencies according to hydraulic retention time

HRT(hr)	E _{COD} (%)	E _C (%)
1	10.0	4.93
2	20.9	4.48
3	40.9	3.78

HRT: hydraulic retention time, E_{COD}: COD removal efficiency, E_C: Coulombic efficiency

비를 0.5, 1.0, 2.0으로 조절하면서 반송비에 따른 COD 제거효율과 쿨롱효율을 비교하였다. Table 3은 반송비에 따른 COD 제거효율과 쿨롱효율을 나타내고 있다. 반송비가 0.5, 1.0, 2.0으로 증가함에 따라 COD 제거효율은 61.5 %, 69.0 %, 80.5 %로 증가하는 것으로 나타나 반송을 하지 않는 조건에서 얻어진 40.9 %에 비교하여 20 ~ 50 %가 향상되는 것으로 나타났다. 쿨롱효율의 경우, 반송비가 0.5인 경우에는 3.66 %로 반송을 하지 않은 조건에서 얻어진 3.78 %보다 다소 작은 값을 가졌으나 반송비가 1, 2로 증가함에 따라 3.93 %와 5.34 %로 증가하는 것으로 나타났다. 반송비가 증가함에 따라 COD 제거효율과 쿨롱효율이 증가하는 현상은 명확하게 규명되지 않았으나 미생물연료전지로부터 유출되는 부유미생물이 시스템으로 재유입됨으로써 얻어진 결과로 사료된다. 미생물연료전지의 전기생성 미생물은 주로 전극에 부착되어 성장하지만 수용액내에 부유되어 존재할 수 있으며 유체의 흐름을 따라 시스템으로부터 유출될 수 있다. 이러한 결과는 미생물연료전지로 유출수를 반송시킴으로써 부유미생물에 의한 COD 제거가 추가로 이루어져 COD 제거효율을 증가시킬 수 있으며 전기적 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

Table 3. COD removal and coulombic efficiencies according to recycle ratio

Recycle ratio	E_{COD} (%)	E_c (%)
0.5	61.5	3.66
1.0	69.0	3.93
2.0	80.5	5.34

E_{COD} : COD removal efficiency, E_c : Coulombic efficiency

3.3 유입농도의 영향

미생물연료전지의 성능에 미치는 유입농도의 영향을 관찰하기 위해 수리학적 체류시간이 3시간, 반송비가 2.0인 조건에서 COD 유입농도를 200 mg/L에서 1000 mg/L까지 변화시키면서

실험하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 유입수의 COD 농도가 증가함에 따라 COD 제거효율은 증가하고 쿨롱효율은 감소하는 것으로 나타났다. COD 제거효율은 유입수의 COD 농도가 증가함에 의해 64.7 %에서 79.6 %로 증가하였으며 쿨롱효율은 10.42 %에서 5.56 %로 감소하였다. 또한 외부저항 양단의 전압은 유입수의 COD 농도가 증가함에 따라 0.16 V에서 0.25 V까지 단계적으로 상승하는 것으로 나타났다. 유입수의 COD 증가에 의한 COD 제거효율 증가는 물질전달이 원활하게 함으로써 시스템의 내부저항을 감소시키므로 미생물연료전지의 전력 밀도 등 전기적 성능을 향상시키는 것으로 사료된다. 즉, 미생물연료전지로 유입되는 COD 농도가 증가함에 따라 미생물이 섭취할 수 있는 유기물이 증가하여 미생물의 물질대사가 활발하게 이루어지므로 전극사이의 전압이 증가하고 COD 제거효율이 증가한 것으로 판단된다. 유입수의 COD 농도 증가에 따른 쿨롱효율의 감소는 기질농도의 증가로 인해 전기생성 박테리아뿐만 아니라 발효성 박테리아의 활성도도 증가함을 보여준다.

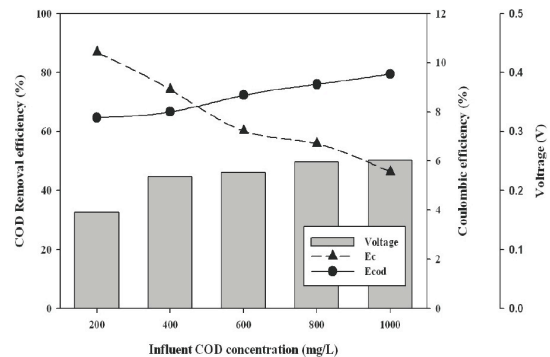


Fig. 4. Effect of input COD concentration on COD removal and coulombic efficiencies

4. 결론

연속식 미생물연료전지의 전기생산 및 오염물질 제거에 미치는 운전변수의 영향을 관찰하였

다. 실험된 범위에서 수리학적 체류시간이 작을수록 고농도의 기질이 빠르게 공급되어 전극으로 원활한 물질전달이 이루어짐으로써 미생물연료전지의 내부저항이 감소하고 전압 및 최대전력밀도가 증가하였다. 수리학적 체류시간이 증가함에 따라 유기물이 미생물연료전지에서 분해되는 시간이 증가하므로 COD 제거효율은 증가하였다. 반송비가 증가함에 따라 부유성 미생물이 반응기로 다시 유입됨으로써 COD 제거효율과 쿨롱효율이 증가하는 것으로 나타났다. 유입수의 COD 농도가 증가함에 따라 전극으로의 원활한 기질전달이 이루어짐으로써 미생물의 활성이 증가하여 COD 제거효율이 증가하였다. 수리학적 체류시간과 유입수의 COD 증가는 쿨롱효율의 감소를 가져와 전기생성 미생물뿐만 아니라 발효성 미생물의 활성도도 증가시키는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 경남과학기술대학교 기성희 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- APHA, AWWA, WEF (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed., Greenberg, A. E., Clesceri, L. S. and Eaton, A. D. (Eds.).
- Feng, Y., Lee, H., Wang, X., Liu, Y., He, W. (2010) Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air-cathode microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, **101**(2), pp. 632-638.
- Lee, M. E., Jo, S. Y., Chung, J. W., Song, Y. C., Woo, J. H., Yoo, K. S., Lee, C. Y. (2011) Effect of external resistance on electrical properties of two-chamber type microbial fuel cell, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(3), pp. 163-173.
- Liang, P., Huang, X., Fan, M. Z., Cao, X. X., Wang, C. (2007) Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **77**(3), pp. 551-558.
- Logan, B. E. (2007) *Microbial fuel cells*. pp. 200, Wiley-Interscience.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2007) Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(17), pp. 5181-5192.
- Lorenzo, M. D., Curtis, T. P., Head, I. M., Scott, K. (2009) A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters, *Water research*, **43**(13), pp. 3145-3154.
- Rabaey, K., Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells : novel biotechnology for energy generation, *Trends in Biotechnol.*, **23**(6), pp. 291-298.
- Song, Y. C., Choi, T. S., Woo, J. H., Yoo, K., Chung, J. W., Lee, C. Y., Kim, B. K. (2012a) Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, **42**(6), pp. 391-398.
- Song, Y. C., Kim, D. S., Woo J. H., Yoo K., Chung, J. W., Lee C. Y. (2012b) Modification of anode surface with hydrogel and multiwall carbon nanotube for high performance of microbial fuel cell, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**(11), pp. 757-764.
- Song, Y. C., Yoo, K. S., Lee, S. K. (2010) Surface floating, air cathode, microbial fuel cell with horizontal flow for continuous power production from wastewater, *J. Power Sour.*, **195**(19), pp. 6478-6482.
- Wen, Q., Wu, Y., Zhao L., Sun, Q. (2010) Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell, *Fuel*, **89**(7), pp. 1381-1385.
- Yoo, K., Park, H., Song, Y. C., Woo, J. H., Lee, C. Y., Chung, J. W. (2012) The effect of conductivity and CNT cathode on electricity generation in air-cathode microbial fuel cell, *J. Kor. Soc. Water and Wastewater*, **26**(3), pp. 355-360.