creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000239328

2010年度 2月
碩士學位論文

미생물연료전지를 이용한 전기 생산 및 폐수 처리 특성

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李 晟 旭

미생물연료전지를 이용한 전기 생산 및 폐수 처리 특성

Characteristics of Electricity Generation and Wastewater Treatment by Microbial Fuel Cell

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李 晟 旭

미생물연료전지를 이용한
전기 생산 및 폐수 처리 특성

指導敎授 金 瑄 日

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함

2010년 2월

朝鮮大學校 大學院

化學工學科

李 晟 旭

李晟旭의 碩士學位 論文을 認准함

委員長　朝鮮大學校　教　授　李 在 郁

委　員　朝鮮大學校　教　授　申 鉉 載

委　員　朝鮮大學校　教　授　金 瑄 日

2010 年　02月　　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES ····· iii
LIST OF FIGURES ····· iv
ABSTRACT ····· v

제 1 장 서 론 ····· 1

제 2 장 이 론 ····· 3
2.1. 연료 전지 ····· 3
2.2. 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell) ····· 4
2.2.1. 미생물연료전지 장치 ····· 4
2.2.2. 미생물연료전지의 종류 및 미생물 ····· 7
2.2.3. 미생물연료전지의 적용 특성 ····· 8
2.2.4. 미생물연료전지의 응용 ····· 10
2.3. 산소와 아세테이트의 확산 계수 ····· 11
2.4. 전기효율로부터 세포수율 ····· 12
2.5. 교환막을 통한 아세테이트 확산 이동속도 ····· 13

제 3 장 미생물연료전지의 전기 생산 특성 ····· 15
3.1. 실 험 ····· 16
3.1.1. 실험 장치 ····· 16
3.1.2. 온도 및 pH에 따른 미생물연료전지 특성 ····· 20
3.1.3. 기질 농도에 따른 전기 생산 특성 ····· 20
3.1.4. 미생물연료전지의 물질 전달 및 확산 수지 ····· 22
3.1.5. 미생물연료전지의 쿨롱 수지 ····· 23

3.2. 결과 및 고찰 ····· 25
3.2.1. 온도 및 pH에 따른 미생물연료전지의 특성 ····· 25
3.2.2. 기질 농도에 따른 전기 생산 특성 ····· 29
3.2.3. 산소와 아세테이트의 물질 전달 및 확산 계수 ····· 30
3.2.4. 쿨롱 수지 및 Coulombic efficiency (CE) ····· 31
3.2.5. 미생물연료전지의 미생물 ····· 34

제 4 장 실폐수를 이용한 미생물연료전지의 생산 및 폐수처리 특성 ·· 35
4.1. 실험 방법 ····· 36
4.2. 결과 및 고찰 ····· 38
4.2.1. 실폐수를 적용한 미생물연료전지의 전기 생산 특성 ····· 38
4.2.2. 실폐수를 적용한 미생물연료전지의 폐수 처리 특성 ····· 38

제 5 장 결 론 ····· 41

제 6 장 참고 문헌 ····· 42

LIST OF TABLE

Table 1. Summary of Characteristics of Various MFC ····· 9
Table 2. Composition of the Basal and Mineral Salt Media ····· 18
Table 3. Composition of Feeding Solution ····· 18
Table 4. Operation Condition for the Effect of Temperature on MFC's Performance ····· 21
Table 5. Operation Condition for the Effect of pH on MFC's Performance ····· 21
Table 6. Operation Condition for the Effect of Acetate Concentration on MFC's Performance ····· 21
Table 7. Mass Transfer Coefficients of Oxygen and Acetate for PEM ····· 30
Table 8. Coulombic Balance in MFC ····· 32
Table 9. Characteristics of Dairy Wastewater Used in This Study ··· 36
Table 10. Coulombic Balance Using Dairy Wastewater in MFC ····· 40

LIST OF FIGURE

Figure 1. The schematic diagram of fuel cell ····· 5

Figure 2. The schematic diagram of MFC ····· 6

Figure 3. Three different mechanisms of extracellular electron transfer ····· 6

Figure 4. Experimental set-up of microbial fuel cell used in this study ····· 17

Figure 5. The operation condition of MFC used in this study ····· 19

Figure 6. Electricity generation with different temperature of MFC ····· 27

Figure 7. COD removal with different temperature of MFC ····· 27

Figure 8. Electricity generation with different pHs of MFC ····· 28

Figure 9. COD removal with different pHs of MFC ····· 28

Figure 10. Time course of power change with different acetate concentrations ····· 29

Figure 11. Time course of acetate concentration's decrease in the anode chamber ····· 32

Figure 12. Time course of acetate concentration's change (theoretical and experimental) and electricity generation ····· 33

Figure 13. Images of biofilm formation on the surface of anode ····· 34

Figure 14. Images of biofilm formation on the surface of PEM ····· 34

Figure 15. The operation condition of MFC used in wastewater treatment ····· 37

Figure 16. Effect of synthetic wastewater on electricity generation by MFC ····· 39

Figure 17. Summary of removal efficiency in synthetic wastewater by MFC ····· 40

ABSTRACT

Characteristics of Electricity Generation and Wastewater Treatment by Microbial Fuel Cell

Sung-Wook Lee
Advisor : Prof. Sun-Il Kim, Ph.D.
Department of Chemical Engineering
Graduate School of Chosun University

Microbial fuel cell (MFC), the process of the energy generation through a wastewater treatment, is the new bio-reactor for generating the electricity. A various species of microorganisms serves as bio-catalysts and energy source. The structure of the reactor are numerous but it is better likely to enlarge the size. the size. Currently, MFC has been considered as an attractive future option for the treatment of wastes and the generation of bio-energy from these wastes.

In this research, experiments and theories have been introduced in order to find an optimized operating condition and to increase the electricity productivity of MFC. The characteristics of electricity generation and the wastewater treatment of MFC are analyzed in the treatment process with real wastewater.

First, the characteristics of electricity generation and wastewater treatment were examined according to the kinds of the substrate injected into the microbial fuel cell, the operating temperature and pH of a reactor. The increase of substrate concentration directly correlated with the increase in the amount of energy generated. The optimized operating condition of MFC was 35 ℃ and the pH was 7.

Second, the density of oxygen and acetate that are carried through an

exchange membrane (Nafion 117, Dupont Co, Delaware) was measured for calculating the mass balance of MFC through estimating the mass transfer coefficients and diffusivity. The electric of MFC was researched through calculating the Coulombic balance based on the those data, while MFC was operated.

Finally, the electric energy generated in the process of wastewater treatment was measured by applying the real domestic sewage and dairy wastewater to the MFC. After operating MFC, a chemical oxygen demand (COD) of domestic sewage and dairy wastewater decreased over 75% and a biochemical oxygen demand (BOD) was nearly 80%. Total suspended sludge decreased by 45%. And the amount of ammonia nitrogen fall from 40% to 50%. The electric characteristics generated in the process of wastewater treatment, the maximum voltage was 0.54 V (dairy wastewater) and 0.42 V (domestic sewage). The Coulombic efficiency was 62.4% (dairy wastewater) and 52.3% (domestic sewage).

제 1 장 서 론

현재 사회적으로 온실가스 발생에 따른 지구온도상승 및 이상기후현상, 화석에너지고갈 및 국제유가 상승에 따른 에너지대란 및 경제손실, 폐기물의 발생에 의한 환경파괴 등이 문제가 되고 있다. 이러한 시점에서 온실가스를 발생시키지 않고 폐기물을 에너지원으로 사용할 수 있는 대체에너지원의 개발이 시급한 상황이다.

최근 10년간 우리나라의 에너지 소비는 매년 10%라는 세계 최고의 증가율을 기록하고 있으며, 온실가스배출량 증가율 역시 세계 1위를 기록하고 있다. 불행 중 다행으로 세계기후협약 이행이 늦추어지고는 있지만 머지않아 우리도 여기에 참여하지 않을 수 없는 형편이어서 신재생에너지 개발의 필요성은 더욱 무게 중심을 더해가고 있는 실정이다. 현재 선진각국에서 활발히 기술개발이 진행되어 실용화 단계에 접어든 신재생에너지로는 태양에너지, 풍력에너지가 주종을 이루며, 바이오매스, 지열, 파력, 조력 등을 이용한 신재생에너지 개발이 활발히 진행되고 있다.

BP(영국석유)의 자료에 따르면 화석연료의 가채연수가 석유는 약 40년, 천연가스는 약 65년, 석탄은 약 155년으로 전망하고 있어 에너지 고갈에 따른 대비도 해야 할 과제이다. 이와 같은 현재의 어려운 에너지 관련 국제 상황에서 각국은 에너지 문제를 해결 할 수 있는 새로운 돌파구를 열기 위해 다각적인 노력을 기울이고 있다. 새로운 에너지 자원을 개발하거나 에너지 사용의 효율화를 통해 에너지 절약을 이루려는 노력 등이다. 이러한 문제 해결 방법으로 고갈될 염려가 없는 무한 에너지이며 온실가스 배출이 거의 없는 이상적인 신재생에너지가 부각되고 있다.

신재생에너지란 석탄, 석유, 원자력 및 천연가스가 아닌 태양에너지, 바이오매스, 풍력, 소수력, 연료전지, 석탄의 액화, 가스화, 해양에너지, 폐기물에너지 및 기타로 구분되고 있고 이외에도 지열, 수소, 석탄에 의한 물질을 혼합한 유동성 연료를 의미한다. 그러나 실질적인 신재생에너지란, 넓은 의미로는 석유를 대체하는 에너지원으로 좁은 의미로는 신·재생에너지원을 나타낸다.

우리나라는 미래에 사용될 신재생에너지로 석유, 석탄, 원자력, 천연가스가 아닌 에너지로 11개 분야를 지정하였고 (신재생에너지개발 및 이용·보급촉진

법 제 2조) 세분하여 보면 아래와 같다.

- 재생에너지 8개 분야 : 태양열, 태양광발전, 바이오매스, 풍력, 소수력, 지열, 해양에너지, 폐기물에너지

- 신에너지 3개 분야 : 연료전지, 석탄액화·가스화, 수소에너지

폐기물을 처리하는 과정에서 전기를 생산하는 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell; MFC)는 환경과 에너지를 고려하는 새로운 대체에너지이다.

미생물연료전지는 폐수처리와 동시에 전기를 생산하기 위한 새로운 형태의 생물반응기이며, 생촉매로 사용가능한 미생물의 종류가 다양하고 에너지원인 폐수의 선택폭이 넓습니다. 또한 반응기의 구조가 다양하여 반응기의 크기를 확대시키기에 용이하다. 이러한 미생물연료전지의 특징을 토대로 폐수를 처리하면서 전기를 생산 할 수 있는 미생물연료전지를 계발한다면 하수처리장 및 공장에서 폐수처리 공정에 미생물연료전지를 설치하여 부가적으로 전기를 생산함으로 폐기물의 처리와 동시에 에너지 공급원으로 사용 할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 고효율의 미생물연료전지를 개발하기 위하여 운전인자에 따른 전기 생산 및 폐수처리 특성을 조사하였다, 또한 미생물연료전지에 실제폐수인 유가공폐수와 생활하수를 적용하여 실용화 가능성을 검토하였다.

제 2 장 이 론

2.1. 연료전지

연료전지는 수소와 산소가 가진 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 전기화학적 장치로서 수소와 산소를 양극과 음극에 공급하여 연속적으로 전기를 생산하는 새로운 발전 기술이다. 연료 전지의 일반적인 특성은, 연료가 전기화학적으로 반응하여 전기를 생산하는 과정에서 열도 발생하므로 총 효율을 80% 이상으로 높이는 고효율 발전이 가능하며, 기존의 화력 발전에 비해 효율이 높으므로 발전용 연료의 절감이 가능하고 열병합 발전도 가능하다. 또한 NOx와 CO_2의 배출량이 석탄 화력 발전의 1/38과 1/3 정도이며, 소음도 매우 적어 공해 배출 요인이 거의 없는 무공해 에너지 기술이다. 연료전지는 보통화학전지와 마찬가지로 화학반응으로 발생하는 에너지를 직접 에너지로 변환하는 장치이고, 또 에너지 변환의 원리도 기본적으로 다름이 없다. 연료전지의 특징은, 화학반응으로는 연료의 산화반응을 이용하는 점과, 연료와 산소를 외부에서 연속적으로 공급하고 연소 생성물을 외부로 방출하는 점이다.[3)]

모든 화학전지에서는 에너지를 생산하는 화학반응이 공간적으로 격리된 한 쌍의 전극에서 산화반응과 환원반응으로 분할되고, 그 합계로서 전 반응을 진행시킨다.

수소와 접촉하는 전극의 전자는 산소와 접촉하는 전극의 전자보다 높은 에너지를 갖는다. 전극에 부하를 연결하면 전자는 에너지가 높은 음극에서 양극으로 흐르고, 연단일 단계 반응의 에너지에 상당하는 일을 한다. 이것이 연료전지의 원리이다. Figure 1에 연료전지의 모식도를 나타내었다.

미래에 주요한 에너지로서 연료전지의 수요가 빠른 속도로 증가하고 있으며 이에 따라 관련된 기술의 연구개발도 활발하게 진행되고 있다. 드러나 거대한 잠재시장을 가진 연료전지의 실용화가 어려운 이유는 연료전지의 기술적 과제, 수소 저장기술, 비용문제 등 다양한 문제를 들 수 있다. 특히, 연료전지를 구성하는 각 부품들은 각각이 매우 중요하며 이들의 완벽한 조합과 성능에 의해 우수한 연료전지의 개발이 가능하다.

2.2. 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell)

전 세계적으로 유가공, 축산폐수, 하수 슬러지, 식품가공, 제지공정 폐수 등 에너지 함량이 높은 유기성 폐수가 배출되고 있으며, 이러한 유기성 폐수 내에 많은 양의 에너지가 함유되어 있다. 그럼에도 불구하고 효율적으로 재이용되지 못하고 있으며 유기성 폐기물들을 처리하는 데 많은 비용이 소비되고 있다. 따라서 유기성 폐수로부터 에너지를 회수하기 위한 방안 및 유기성 폐수를 처리하기 위한 다양한 경제적 생물학적 공법이 연구되고 있다.[6), 7), 8)] 유기성 물질로부터 생산되는 바이오 에너지로는 메탄, 수소, 에탄올, 바이오디젤, 알코올 등이 있으며 그 외에 새로운 분야로서 최근 활발하게 연구되고 있는 분야가 미생물연료전지를 이용한 전기 생산이다.[9) 10) 11)] 미생물연료전지는 미생물이 유기성 물질을 분해하여 전기를 생산하며 수소연료전지(Hydrogen Fuel cell)에 비하면 생성되는 파워(mW/cm^2 electrode)는 아주 적다. 그러나 수소연료전지는 에너지를 가하여 만들어진 비싼 수소가스를 이용하여 전기를 얻는 것과는 달리 미생물연료전지는 버려지는 유기물로부터 에너지를 생산한다. 또한 미생물연료전지는 전기 생산과 동시에 폐수를 처리할 수 있다는 측면에서 미생물연료전지의 발생 파워를 더 증가시킨다면 가까운 미래에 충분히 경제성을 가진 실용화기술로 발전될 수 있을 것으로 판단된다. 미생물연료전지는 폐수처리와 전기 에너지의 동시 생산 외에도 응용 범위가 다양하여, 유기물 센서, 독성 탐지기, 배터리를 충전하기 어려운 바다 속 침전물에서 전기 공급원, 몸 속 작은 기계 파워 등 여러 방면으로 응용이 가능하리라 생각된다.

2.2.1 미생물연료전지 장치

일반적인 미생물연료전지는 양이온교환막(PEM: Proton Exchange Membrane)에 의해 나누어진 산화전극과 환원 전극 반응조로 이루어져 있고, 각 반응조 내에 산화 전극과 환원 전극이 있다. Figure 2에 미생물연료전지의 모식도를 나타내었다. 전지의 산화전극에 부착된 미생물은 공급된 유기물을 분해하여 전자와 수소이온으로 변환시키며, 생성된 수소이온은 양이온교환막을 통해

환원전극으로 이동되고 생성된 전자는 외부서킷을 통해 환원전극으로 이동한다. 양이온교환막을 통해 이동된 수소 이온과 환원전극에서 공급되는 산소분자와 전자가 만나 물이 되어 산화환원 반응이 완결된다. 이 때 전자의 흐름이 전류로서 전기에너지의 회수론 이다.

또한 미생물연료전지는 미생물들이 수소를 발현시킬 때 좀 더 발현능력이 좋은 미생물들이 생촉매로서 작용을 하면서 효율에 영향을 준다.

글루코오스를 전자공여체로 이용할 경우 산화전극반응조와 환원전극반응조에서의 일반적인 반응은 다음의 식과 같다.

$$\text{Anode: } C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 24H^+ + 24e^- \quad E^o = 0.014\,V \tag{1}$$

$$\text{Cathode: } 6O_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 12H_2O \quad E^o = 1.23\,V \tag{2}$$

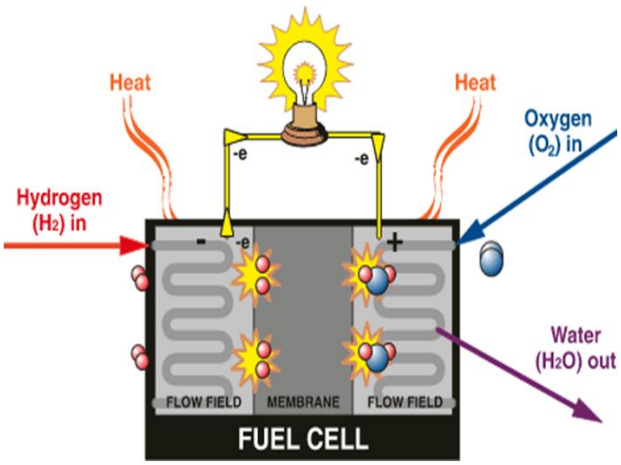

Figure 1. The schematic diagram of fuel cell.

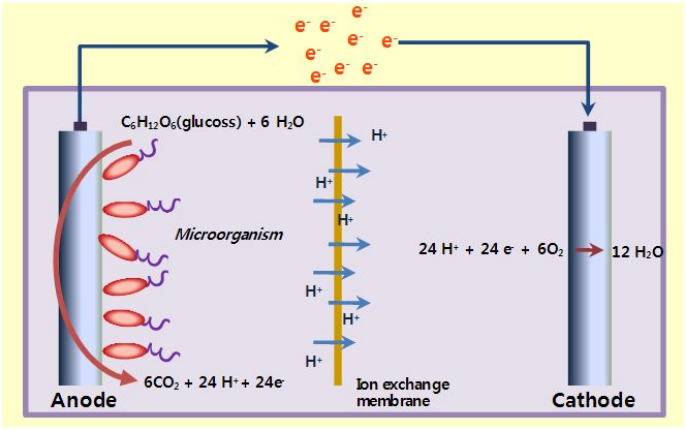

Figure 2. The schematic diagram of MFC.

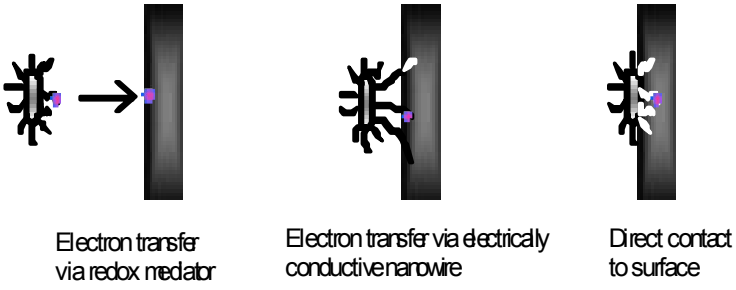

Figure 3. Three different mechanisms of extracellular electron transfer.

2.2.2. 미생물연료전지의 종류 및 미생물

여러 종류의 미생물연료전지가 있지만 일반적으로 미생물이 전자를 산화전극반응조로 전달할 때 매개체의 필요 유무에 따라 크게 두 종류가 나뉜다. 미생물연료전지는 1960년 초부터 연구가 시작되었고 반응조에 mediator를 넣어 미생물로부터의 전자가 anode로 전달이 되도록 할 경우 mediator-coupled 미생물연료전지라 부른다. mediator로는 thionine, neutral red, azure A, Fe(III)EDTA, Neutral red, Methylene blue 등이 이용되며 이 mediator가 환원, 산화되면서 전자가 anode로 전달된다. 이러한 mediator는 일부 독성이 있고 연속 반응조에 투여 시 경제적인 측면이 고려되어야 한다.[13] 그러나 최근에 어떤 미생물들은 mediator의 투여 없이도 미생물이 유기물을 분해하면서 생긴 전자를 직접 anode로 전달할 수 있음이 발견되었다. 이를 mediator-less 미생물연료전지라 부른다.[14] 일반적으로 미생물은 전자 공여체(아세테이트, 글루코오스 등)를 분해하여 얻어진 전자를 전자 수용체(산소, 질산성 질소 등)로 전달하면서 에너지를 얻는다. 전자 공여체는 있으나 일반적인 전자 수용체가 없는 환경에서 몇몇 미생물들은 전자공여체의 분해에서 생성된 전자를 또 다른 전자 수용체(탄소)를 찾아 전달된다. 이러한 mediator-less 미생물연료전지는 mediator가 필요 없기 때문에 독성의 문제가 없고 경제적 응용의 가치가 있어 최근 많이 연구되고 있다. mediator-less 미생물연료전지의 anode에 부착되어 있는 미생물들은 주로 철을 환원하는 미생물로서 *Shewanella, Geobacteraceae* 종 등으로 알려져 있다.[11]

mediator-less 미생물연료전지에서 미생물로부터 나온 전자가 carbon electrode (anode)로 전달되는 기작은 Figure 3과 같이 3가지로 보고되고 있다. 첫 번째로, 산화전극 부착 미생물들의 외부 세포막에 있는 전기적으로 반응성이 있는 cytochrome c를 통해서 전자가 산화전극으로 전달이 된다고 보고되었다.[5] 두 번째로, 몇 종의 어떤 미생물들은 미생물 자체적으로 매개체를 만들어 전자를 산화전극으로 전달한다고 보고되고 있다[4]. 마지막으로, 미생물이 어떤 조건에서, 예를 들면 전자 공여체는 풍부하나 전자 수용체가 없는 조건에서, 미생물들이 전자가 흐를 수 있는 nano-wire를 만들어 전자공여체(carbon, Fe^{3+} 등)를 찾고 nano-wire를 통하여 전자가 전달된다고 최근에 발견되었다.[15]

2.2.3. 미생물연료전지의 적용 특성

미생물연료전지에서 전기가 발생에 영향을 주는 요인으로는 미생물의 기질 산화속도, 미생물이 전극에 전자를 주는 속도, 양이온 막을 통과한 수소이온 이동속도, 전자전달회로에 사용되는 저항 그리고 환원전극부에서의 산소소모 속도 등이 있다. 따라서 미생물연료전지를 에너지 회수를 목적으로 적용하기 위해서는 사용되는 기질, 미생물 종류, 전극 종류 등과 같은 인자를 고려해야 한다. 미생물연료전지의 인자를 변화시켜 적용한 사례는 Table 1과 같다.

미생물연료전지가 전자 공여체로 이용할 수 있는 유기물은 아주 다양하다. 이는 미생물연료전지가 유기성 폐수를 처리하면서 전기를 생산할 수 있는 용도를 쓰일 수 있는 이유이기도 하다. 유기물에 대한 연구는 다른 종류의 미생물연료전지를 이용하여 여러 종류의 유기물을 전기로 바꾸는 연구가 진행되었다. glucose, lactate, pyruvate, formate, benzoate, acetate와 hydrogen 등이 전자 공여체로 연구되었다. 그 외에 폐수 및 폐기물을 이용한 몇 가지 연구가 있다. 이러한 연구는 *Shewanella putrefaciens, Geobacter sulfurreducens, Rhodoferax ferrireducens* 등의 단일 미생물을 이용한 연구 외에도 혼합 미생물을 이용한 연구가 있다. 전극으로 쓰이는 재료는 주로 graphite rods, carbon cloth, carbon paper 및 woven graphite felt 등이 이용되어 연구되었다.

현재까지 미생물연료전지를 바로 이용하기에는 출력 밀도가 낮아, 미생물연료전지 내부에 매개체를 사용하거나 전극에 배금을 코팅하여 출력을 높이는 연구도 이루어지고 있다. 그리고 생산 후 배출된 유출수의 COD가 높을 경우 호기성 생물학적 공정 등을 이용한 적정 처리가 필요하다.[16)]

Table 1. Summary of Characteristics of Various MFC

Microorganism	Substrate	Anode	Power (mW/m^2)	Reference
Shewanella putrefaciens	lactate	woven graphite	0.19	11
Geobacter sulfurreducens	acetate	graphite	13	6
Rhodoferax ferrireducens	glucose	porous graphite	33	9
Mixed culture	glucose	carbon paper	494	12
Mixed sea water culture	acetate	graphite	10	13
Mixed culture	acetate	carbon paper	40	7
Mixed culture	acetate	carbon paper	168	14
Mixed sea water culture	sulfide/acetate	graphite	32	15
Mixed culture	acetate	graphite	-	16
Mixed culture	glucose	graphite	3600	17
Mixed culture	wastewater(food)	carbon paper	371	18
Mixed culture	wastewater(swine)	carbon paper	225	19

2.2.4. 미생물연료전지의 응용

미생물연료전지는 폐수를 처리하면서 유기 오염물로부터 전기 에너지를 얻을 수 있다. 하수종말처리장을 고려해보면 하수를 처리할 때 드는 비용 중에 가장 많은 부분을 차지하는 부분은 산소 폭기와 잉여 슬러지 처리이다. 산소를 이용하게 되면 호기성 미생물인 잉여슬러지(Y=0.4 mg biomass/mg COD)가 많이 발생하기 때문에 슬러지를 처리하기 위한 비용은 커지며 산소 폭기 시 드는 비용 또한 아주 크다. 미생물연료전지의 경우는 미생물을 위해 산소를 폭기하는 것이 아니라 cathode에 산소를 공급하는 것이며 인위적인 공기 폭기 없이 대기 중의 산소를 공급할 수 있어 폭기의 비용이 최소화 된다.[10] 미생물연료전지의 경우는 여러 종류의 유기물을 이용하면서 전기를 발생시키는 장점을 가지고 있지만 현재 가장 큰 문제점은 발생 파워가 수소연료전지에 비하여 아주 작다는 데 있다. 장래에 이 문제가 개선될 경우 각 가정에서 배출되는 음식폐기물 또는 정화조의 유기물을 이용하여 전기를 발생시키는 조그마한 발전소를 각 가정마다 가지게 되는 날이 올 것으로 판단된다. 미생물연료전지는 몸속에 넣어진 작은 파워에 동작하는 초소형 기계를 조그마한 미생물연료전지가 피 속의 유기물을 사용하여 기계를 동작시키는 초기 연구가 진행되고 있다. 미생물연료전지는 독성물질을 검출하거나 유기물의 농도를 측정하는 센서로도 응용이 가능하다. 전지를 교체하기 힘든 바다 속 침전물에 미생물연료전지를 설치하여 침전물의 유기물을 이용하여 전기를 발생시킬 수 있다. 미생물연료전지를 이용하여 수소가스를 생산하는 공정이 개발되었다.[17] 그 외에도 어떻게 활용하느냐에 따라 미생물연료전지의 응용은 무궁무진할 것으로 판단된다.

2.3. 산소와 아세테이트의 확산 계수

교환막에 의해 나누어진 두 개의 완벽한 혼합반응기내에서 용존산소(DO)의 농도에 따른 물질수지는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$V\frac{dc_2}{dt} = J_c A = \frac{D_{c_m} A}{L_t}(c_1 - c_2) \tag{4}$$

위식에서 V 는 각 반응용기의 부피 (cm^3), J_c 는 산소의 주입량 ($mg/cm^2 \cdot s$), A 교환막의 단면적 (cm^2), D_{c_m} 는 확산 계수(diffusion coefficient, cm^2/s), L_t 교환막의 두께(cm)를 나타낸다.

산소의 확산계수를 계산하기 위해서는 우리는 산소가 소비되거나 생성되는 반응은 반응기내에서 일어나지 않는다고 가정하여야 한다. 반응기내에 공급되어지는 산소의 농도 $c_{1,0}$은 실험을 하는 동안 항상 일정하다. 왜냐하면 반응이 일어나는 동안 환원전극반응조내로 산소가 주입됨으로 반응용액내의 용존산소(DO)는 충분히 포화된 상태로 계속 유지가 된다($c_1 = c_{1,0}$). 그리고 초기의 산화전극반응조 내에는 산소가 주입되지 않으므로 산소가 존재하지 않는다($c_{2,0} = 0$). 변수분리를 이용하여 위의 반응식 정리한다면, 다음과 같이 산소의 확산계수를 구할 수 있다.

$$D_{c_m} = -\frac{VL_t}{At} ln\left[\frac{(c_{1,0} - c_2)}{c_{1,0}}\right] \tag{5}$$

아세테이트의 확산계수를 계산해보면, 산화전극반응조에 존재하는 아세테이트가 가 확산에 의해서 교환막을 통과하여 환원전극반응조로 이동함으로 아세테이트 농도 c_1이 감소하는 것은 시간의 함수이다.

산화전극반응조에서 환원전극반응조로 이동하는 c_1 값을 통해 아세테이트 확산계수를 구할 수 있다. 두 반응조 내의 물질수지를 풀어보면

$$m_{1,0} + m_{2,0} = m_1 + m_2 \tag{6}$$

$$c_{1,0}V + 0 = c_1 V + c_2 V \quad \text{or} \quad c_1 = c_{1,0} - c_2 \tag{7}$$

$$V\frac{dc_2}{dt} = J_c A = \frac{D_{c_m} A}{L_t}(c_{1,0} - 2c_2) \tag{8}$$

변수분리를 이용하여 위의 식을 풀어보면 아세테이트의 확산계수는 다음과 같다.

$$D_{c_m} = -\frac{VL_t}{2At} ln\left[\frac{(c_{1,0} - 2c_2)}{c_{1,0}}\right] \quad (9)$$

2.4. 전기효율로부터 세포수율

미생물연료전지에서 미생물이 아세테이트의 전자공여체로 사용될 때, 아세테이트로부터 발생된 전자의 일부는 전기 생산에 따른 세포의 합성 및 유지를 위한 에너지를 제공하는데 사용된다. 그리고 다른 전자의 일부는 세포량(cell mass)을 유지하기위해 사용된다.[36] 사용되어진 에너지의 분할은 다음과 같이 표현할 수 있다. f_s: 세포의 내부에서 전환된 부분, f_e: 전기 생산효율(coulombic efficiency; CE)에 의해 전환된 부분 ($f_s + f_e = 1$)

혐기조건에서의 미생물의 대사작용에의해 산화-환원반응이 발생하고 그때의 *Geobacter sulfurreducens*의 세포내에서 아세테이트 소모량은 14 g biomass/mol acetate (*Geobacter, Wolinella*) 2.3 g biomass/mol acetate (*Geobacter sp, Desulfovibrio sp*)이다.[37] 위의 두 값을 평균하여 전체 아세테이트를 이용한 세포수율(cellular yield)을 구할 수 있으며, Y = 8.15 g cell mass/ mole-acetate로 정의하였다. 아세테이트가 혐기성 미생물에 의해 $C_{4.9}H_{9.4}O_{2.9}N$(129 g/mol)로 전환될 때 생물량을 고려하여, 다음과 같이 정리한다.[36]

$$CH_3COO^- + 0.41NH_3 + H^+ \quad .. \; 0.41C_{4.9}H_{9.4}O_{2.9}N + 0.8H_2O \quad (10)$$

$$\mathrm{Y} = 8.15\frac{(\text{g biomass})}{(\text{mole acetate})} \times \frac{1}{0.41}\frac{(\text{mole acetate})}{(\text{mole biomass})} \times \frac{1}{129}\frac{(\text{mole biomass})}{(\text{g biomass})} \quad (11)$$

$$\mathrm{Y} = 0.1541\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{C}} = 0.1541\frac{mole-acetate}{mole-acetate} \quad (12)$$

전기가 생산량에 따른 전기효율(CE)값을 통해 계산된 아세테이트 수율을 a(C)라 하고, 생물량에 의해 계산되어지는 아세테이트 수율을 x(C)라 가정하면, 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$Y = \frac{x}{x+\alpha} = 0.1541(\mathrm{C/C\ or}\ mole\ acetate/mole\ acetate) \quad (13)$$

$$x(C) = \frac{Y\alpha}{(1-Y)} \quad (14)$$

2.5. 교환막을 통한 아세테이트 확산 이동속도

산화전극반응조에 주입된 아세테이트의 물질수지 방정식

Change of acetate = Aerobic oxidation + Current generation + Biomass (anaerobic) + Acetate flux (15)

$$-V\frac{dC_A}{dt} = k_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot A\frac{M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{M_A}{F \cdot e} + i \cdot \frac{Y}{1-Y}\frac{M_A}{F \cdot e} + K_A \cdot A \cdot C_A \quad (16)$$

$$-V\frac{dC_A}{dt} = k_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot A\frac{M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{Y}{1-Y}\frac{M_A}{F \cdot e} + K_A \cdot A \cdot C_A \quad (17)$$

여기서 C_A는 반응시간에 따른 산화전극반응조의 아세테이트 농도 (mg/cm^3)이고, K_{O_2}는 산소의 물질 전달계수 (cm/s), $DO_{cathode}$는 환원전극반응조에 주입되어지는 용존산소의 농도 (mg/cm^3), A는 교환막의 면적 (cm^2),

V는 산화전극반응조의 부피(cm^3), γ는 아세테이트와 산소의 몰분율 0.125/0.148, M_A는 아세테이트의 몰질량 (59 g/mol), M_{O_2}는 산소의 몰질량 (32 g/mol), Y는 세포수율 (g/-cell mass/ mol-acetate), i는 단위시간에 생산된 전류량 (C/s), e는 1 mol의 아세테이트로부터 생산되는 전자의 몰수 비 (8 mol e^-/mol acetate), 그리고 K_A는 아세테이트의 물질전달계수(cm/s)이다.

시간의 함수인 C_A를 1차 선형 미분방정식의 해를 구하는 방법을 통해 정리해 보면, 다음과 같이 정리 할 수 있다.

$$C_A(t) = \exp(-K_A \cdot \frac{A}{V} \cdot t) \times \left(C_{A,1} + \frac{K_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot \frac{A \cdot M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{1}{1-Y} \frac{M_A}{F \cdot e}}{K_A \cdot A} \right)$$

$$- \left(\frac{K_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot \frac{A \cdot M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{1}{1-Y} \frac{M_A}{F \cdot e}}{k_A \cdot A} \right) \quad (18)$$

위 식에서 $C_{A,1}$은 초기 산화전극반응조의 아세테이트 농도(mg/cm^3)이다. 전체 반응 중 환원전극반응조로 확산되어지는 아세테이트 량을 구하기 위해, 다음과 같이 적분하여, 전체의 아세테이트 물질전달 속도 W (mg)를 구할 수 있다.

$$W = \int_0^t K_A \cdot A \cdot C_A(t)\, dt \quad (19)$$

아세테이트 1 mol이 산화하여 8개의 전자가 발생되고, Faraday 상수(96,485 C/mol of electron)에 기하여 전기량이 발생되어야하나, 아세테이트가 산화전극반응조에서 환원전극반응조로 이동하는 손실량과, 미생물의 혐기대사에 의한 손실량이 발생하기 때문에 전체 전기의 생산량은 감소한다.

제 3 장 미생물연료전지의 전기 생산 특성

미생물연료전지에서 전기 발생에 영향을 주는 요인으로는 미생물의 기질 산화 속도, 미생물이 전극에 전자를 주는 속도, 교환막을 통한 수소이온 및 산소 이동속도, 전자전달전달회로에 사용되는 저항, 그리고 환원 전극부에서의 산소 소모 속도 등이 있다.[18)]

산화전극반응조는 미생물에 의해 최초 기질이 산화되고, 전자를 전극에 전달하는 역할을 하는 곳으로 미생물의 활성여부에 따라 미생물연료전지의 전기발생에 중요한 역할을 한다. 미생물연료전지의 운전에 대한 최적 pH 및 온도를 측정하는 것은 매우 중요하다. 대부분의 미생물은 적정 온도와 pH의 조건이 만족된 상태에서 운전이 되어야지만 활성을 나타낸다. 일반적으로 미생물연료전지 운전에 대한 적정 pH는 7~8로 범위로 알려져 있다. 그러나 미생물연료전지에 사용되어지는 혐기성 미생물은 상당히 광범위한 조건에서 관찰된다고 알려져 있다. 미생물의 종류와 상태에 따라 적정 pH와 온도를 조정할 필요가 있다. pH와 온도는 미생물연료전지의 공정의 성공 및 실패의 초기 지표로 사용된다.[18), 19), 20)]

전자전달회로에 사용되는 저항은 전류 발생에 큰 영향을 미치는 제한 인자로 작용하는데 일반적으로 저항이 높아질수록 발생전류는 낮아진다. 저항이 작을수록 전류생산량은 많아지지만, 출력은 상대적으로 낮아지므로 최대출력을 낼 수 있는 저항값을 찾아서 운전하는 것이 중요하다. 미생물연료전지를 전기에너지로써 평가하기위해서는 전류와 전압이 고려된 출력을 평가하여야 하며, 산화전극과 환원전극을 연결하는 저항은 그 크기에 따라 전기발생량에 영향을 미친다.

환원전극반응조에서는 전자와 수소이온이 지속적으로 소비되므로 충분한 산소공급이 필요하다. 그러나 환원전극반응조 과도한 산소공급은 교환막을 통해 산소가 산화전극반응조 확산되어 미생물의 활성과 전력생산에 영향을 줄 수 있음으로 전류생산에 최대효율을 줄 수 있는 양까지 공급하여야하고 산소의 확산전달수지를 계산하여서 전류생산에 최대효율을 줄 수 있는 양까지 공급해야한다.[22)]

3.1. 실험

3.1.1. 실험 장치

본 연구에서 사용된 미생물연료전지는 Figure 3과 같이 두 개의 분리된 형태의 반응조로 300 mL 부피의 메디아병(corning Inc. NY) 2개를 유리 튜브로 연결하여 제작하였으며, 유리 튜브 끝에 고무 개스킷을 각각 넣고 그 중간에 PEM (Nafion^{TM} 117, Dupont Co. Delaware)을 삽입하고 결합하여 산화전극반응조와 환원전극반응조로 분리하였다. PEM은 H_2O_2(30%), 증류수, 0.5 M H_2SO_4, 증류수 순서로 각각 1 h 동안 중탕하여 전 처리한 후 사용하였다.[23] 산화전극으로는 graphite plate의 한 면이 Pt로 코팅된 것을 사용하였다. 각 전극은 실험 전 증류수에 담가두었다가 사용하였으며, 산화전극반응조는 질소를 주입하여 공기를 제거하여 혐기조건을 유지하도록 제작하였다.

미생물연료전지에 의해 전기를 발생시키기 위해 사용된 유기물질은 유기성 산발효단계에서 생성되는 산발효액의 주요성분인 아세테이트(sodium acetate)를 사용하였다. 미생물의 생장을 위해 Table 2와 같이 제조된 basal medium 및 mineral salt medium을 각각 1 mL, 5 mL씩 동일하게 주입하고, KH_2PO_4, K_2HPO_4, $NaHCO_3$으로 pH 및 알칼리도를 조절하였다.[12),25)] 그 반응액의 제조량은 Table 3에 나타내었다.

산화전극반응조의 초기 미생물 식종은 하수종말처리장의 소화슬러지를 이용하였다.

미생물연료전지의 산화전극반응조는 미생물 배지를 넣고 혐기성조건으로 유지하기위해 질소가스를 탈기시키면서 하수종말처리장의 소화조로부터 채취한 미생물을 2500 mgVSS/L이 되도록 주입하여 혐기성 상태를 유지하였으며, 환원전극반응조는 미생물 배지를 주입하고 air blower를 이용하여 호기성 상태를 유지하였다. 미생물연료전지에서 생산된 전류를 측정하기위하여 외부서킷으로 산화전극과 환원전극 사이에 저항을 연결하였으며, 그 저항 사이의 생성 전압을 multimeter (Model 2700, Keithley)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

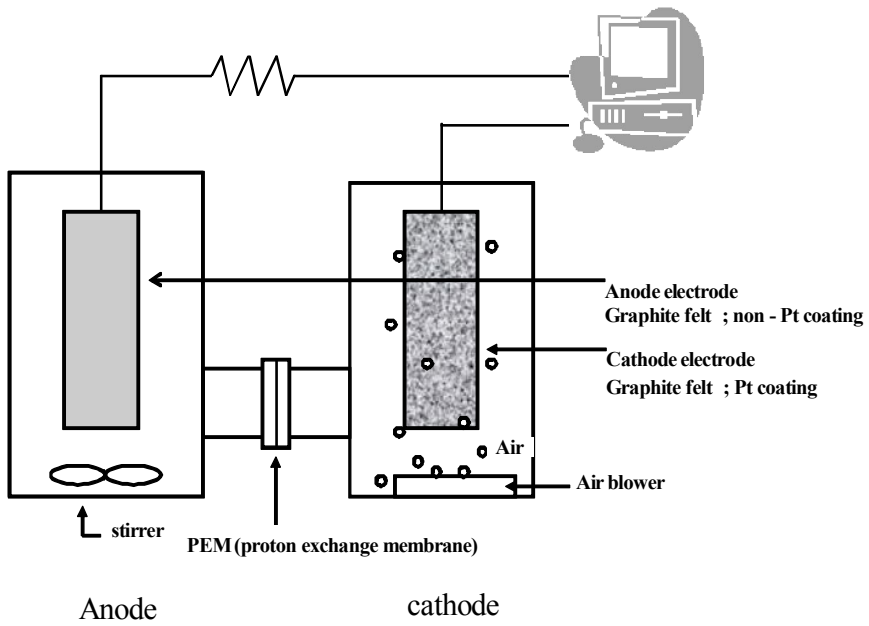

Figure 4. Experimental set-up of microbial fuel cell used in this study.

Table 2. Composition of the Basal and Mineral Salt Media

Reagent or solution	composition(g/L)
Basal medium	NaCl(40), NH_4Cl(50), KCl(95), KH_2PO_4(5), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$(5), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$(5)
mineral salt medium	$FeCl \cdot 4H_2O$(1), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$(1), H_3BO_3(0.12), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$(0.2),

Table 3. Composition of Feeding Solution

Reagent or solution	Composition(g/L)
pH buffer	KH_2PO_4(4.79), K_2HPO_4(3.37)
Alkalinity	$NaHCO_3$(3.13)
basal medium	1 mL
mineral salt medium	5 mL

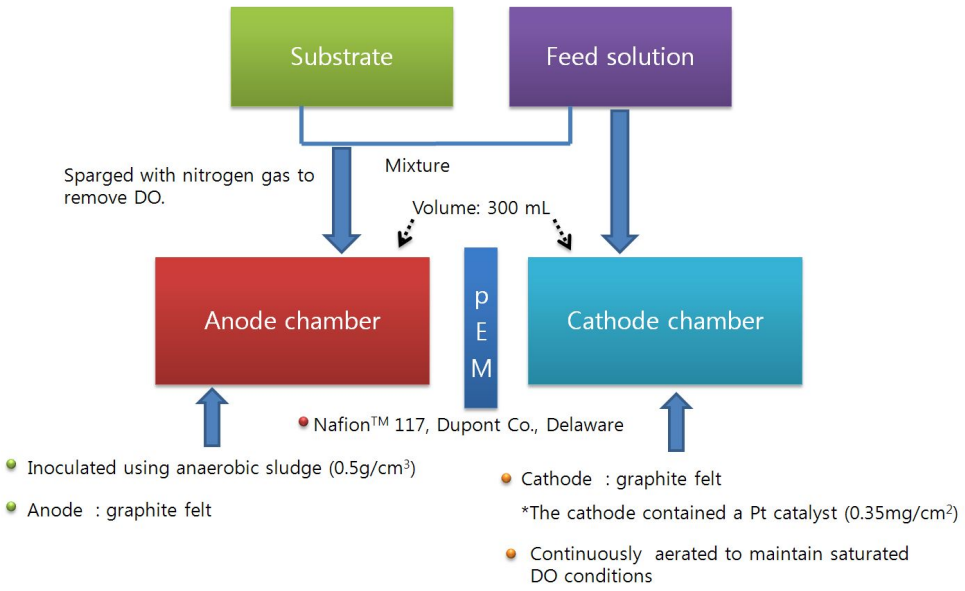

Figure 5. The operation condition of MFC used in this study.

3.1.2. 온도 및 pH에 따른 미생물연료전지 특성

미생물연료전지는 미생물을 반응의 촉매로 이용하기 때문에 미생물의 활성이 전기 발생 및 폐수처리 효율에 영향을 미친다. 미생물의 대사에서 온도와 pH는 가장 중요시하여야 하고 기본이 되는 변수이다. 우리나라는 한해의 온도가 영하에서 35℃이상의 온도로 그 변화의 폭이 상당히 크다. 미생물연료전지 공정 간에 온도에 따른 특성을 파악하고, 그에 따른 공정을 설계하여야 할 것이다. 또한 실제 폐수는 다양한 성상을 띠고 있고 pH도 다양하다. 미생물연료전지에서 폐수의 pH에 따른 특성을 파악하고, 미생물연료전지를 운전 가능한 pH의 범위를 파악하여야 할 것이다. 본 실험에서는 미생물연료전지 운전 조건 중 공정간 온도와 폐수의 pH를 변화 시키며 그 때의 전기 생산특성 및 폐수 처리 특성을 조사하였다.

온도에 따른 최적 운전 조건을 잡기위해 15, 25, 35, 45, 55℃로 조절하여 실험하였고 그때의 운전조건은 Table 4에서와 같다. acetate stock solution을 제조하여 산화전극반응조에 150 mg/L 농도의 아세테이트를 주입하고,. 외부저항을 100 Ω을 걸어주어 이때의 반응 중 전압을 측정하였다. 미생물연료전지 반응 온도를 15, 25, 35, 45℃로 설정한 이유는 일반적으로 55℃이상의 온도에서는 미생물들이 변성하여 활성이 거의 나타나지 않고, 55℃이상의 온도에서 미생물연료전지를 이용하여 운전하기위해서는 추가로 소모되는 전력량을 크게 증가함으로 경제성에서 떨어짐으로 55℃이하의 온도에서 운전을 실시하였다. 그리고 온도에 따른 미생물 활성을 알아보고자 반응 중간에 시료를 채취하여 반응 중 COD 변화를 측정하였다.

또한 pH에 따른 전기 생산특성을 조사하기 위해 미생물연료전지의 pH를 달리하여 Table 5와 같은 조건으로 실험하였고 그때의 미생물 활성을 알아보고자 시료를 채취하여 반응 중 COD 변화를 측정하였다.

3.1.3. 기질농도에 따른 전기 생산특성

미생물연료전지의 기질 농도에 따른 전기 생산 특성을 조사하기위해 0.5 M acetate stock solution을 제조하여 산화전극반응조에 아세테이트의 농도를

100, 200, 300, 400 mg/L로 변화 시키면서 주입하고 산화전극과 환원전극을 100 Ω 저항에 연결하여 발생되는 전압을 측정하였다. 실험의 운전조건은 Table 6과 같다.

Table 4. Operation Condition for the Effect of Temperature on MFC's Performance

	Condition			
Temperature (℃)	15	25	35	45
pH	7			
Substrate	Acetate			
Concentration (mg/L)	150			
Working volume (cm^3)	300			
Anode surface area (cm^2)	3.2			

Table 5. Operation Condition for the Effect of pH on MFC's Performance

	Condition				
pH	4	6	7	8	10
Temperature (℃)	25 (Ambient temperature)				
Substrate	Acetate				
Concentartion (mg/L)	150				
Working volume (cm^3)	300				
Anode surface area (cm^2)	3.2				

Table 6. Operation Condition for the Effect of Acetate Concentration on MFC's Performance

Item	**Condition**		
Concentration(mg/L)	100	200	300
pH	7		
Substrate	Acetate		
Temperature (℃)	25		
Working volume (cm^3)	300		
Anode surface area (cm^2)	3.2		

3.1.4. 미생물연료전지의 물질 전달 수지 및 확산 수지

미생물연료전지는 다양한 유기물과 폐수를 이용하여 전기를 생산하는 생물반응기로 연구되고 있다. 두개의 반응기로 이루어진 미생물연료전지는 교환막에 의해 산화전극반응조와 환원전극반응조로 나뉘어 진다. 나위어진 반응기에서 산화전극반응조에 존재하는 미생물의 산화반응에 의해 기질은 전자와 양성자로 전환되고 발생된 전자는 산화전극을 통해 환원전극으로 이동되고, 양성자는 교환막을 통해 환원전극반응조로 이동한다. 이동된 전자와 양성자가 환원전극반응조에 존재하는 산소와 반응하여 물로 바뀌며 전기를 발생시킨다.

교환막은 반응기에서 반응액을 분리하는 역할만 하는 것이 아니고 양성자 및 반응액속에 존재하는 이온의 이동통로로써 이용되어지는 것이다. 기질로 존재하는 그러하여 반응 중 교환막을 통해 이동되는 산소와 아세테이트의 확산계수와 물질수지를 구하여 운전 중 교환막을 통해 산화전극반응조에서 환원전극반응조로, 환원전극반응조에서 산화·환원전극반응조로 이동하는 기질 및 산소의 농도를 계산하여 전기생산의 이론적 수득율을 구하려한다. 계산에 필요한 변수 및 식은 제 2 장 이론 편에 정리하였다.

가. 산소 및 아세테이트 물질 전달 및 확산계수

산소 물질 전달 계수는 미생물연료전지 반응기에 접종되는 미생물과 영양물질에 결정된다. 산소의 변화량을 측정하기위해 용존산소(dissolved oxygen; DO)를 측정하였다. Orion Research, Inc. Model 810을 이용하여서 산화전극반응조와 환원전극반응조의 DO값을 측정하였다. 초기 산화전극반응조의 DO를 제거하기위해 질소가스를 주입해 주었고, 환원전극반응조의 DO값은 일정하게 유지해주기 위해 폭기 장치를 설치하였다. 교환막을 통해 이동하는 산소의 물질전달계수 k_0는 환원전극반응조의 DO값을 시간에 따라 측정하고, 식(20)을 이용하여 구할 수 있다.

$$k_o = -\frac{V}{At} ln[\frac{c_{cathode,0} - c_{anode}}{c_{cathode,0}}] \quad (20)$$

여기서 V는 환원전극반응조의 부피, A는 교환막의 단면적, $C_{cathode,0}$는 환원전극반응조에 주입되는 산소의 농도, 그리고 $C_{cathode}$는 시간 t에 따른 산화전극반응조의 DO를 나타낸다. 산소의 확산계수(D_0, cm^2/s)는 다음과 같이 $D_0 = K_0 L_t$로 표현할 수 있다. 이 식에서 L_t는 교환막의 두께이다.

나. 아세테이트의 물질 전달 및 확산

아세테이트는 미생물연료전지의 산발효액의 주요성분으로 미생물 대사 기질로 작용한다. 아세테이트의 기질량에 따라 전기발생량을 계산하기위해 아세테이트의 전기수율을 계산하여야한다. 그러나 산화전극반응조에 있던 아세테이트가 교환막을 통해 환원전극으로 이동함으로써 손실량이 발생하게 된다. 정확한 전기수율을 구하기 위해서 교환막을 통해 이동하는 아세테이트의 물질전달 및 확산 수지를 구하려한다. 아세테이트의 전달 계수 및 확산 계수는 위 산소의 물질 전달계수 및 확산계수를 구하는 방법과 동일하다. 아세테이트의 물질전달계수는 다음과 같다.

$$k_A = -\frac{V}{2At} ln[\frac{c_{anode,0} - c_{cathode}}{c_{anode,0}}] \quad (21)$$

여기서 V는 산화전극반응조의 부피, A는 교환막의 단면적, $C_{cathode,0}$는 산화전극반응조에 주입된 초기 아세테이트의 농도, 그리고 $C_{cathode}$는 시간 t에 따른 환원전극반응조의 아세테이트의 농도를 나타낸다. 아세테이트 확산계수(D_0, cm^2/s)는 다음과 같이 $D_A = K_A L_t$로 표현할 수 있다. 이 식에서 L_t는 교환막의 두께이다.

3.1.5. 미생물연료전지의 쿨롱 수지

미생물연료전지를 운전 하는 동안에 얼마의 기질의 농도가 전기에너지로 전환이 되는지 중요하다. 미생물연료전지의 물질수지를 구하여 기질이 전기에너지로 전환되는 량을 정확히 계산 할 수 있을 것이다.

다음 반응식은 미생물연료전지의 기본반응식이다.

$$\text{anode: } CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^-$$
$$\text{cathode: } 8H^+ + 8e^- + 2O_2 \rightarrow 4H_2O \quad (22)$$

기질인 아세테이트는 산화전극반응조에서 전자를 발생시킨다. 1 mole의 아세테이트는 8 mole의 전자를 생산한다. 이때 발생되어지는 전자는 환원전극반응조로 이동하므로 전기가 발생한다. 전자생산에 따른 아세테이트의 감소는 쿨롱 수지(Coulombic balance)를 통해서 알 수 있다.

$$C_T = C_E + C_B + C_O + C_D \quad (23)$$

C_T는 기질인 아세테이트 농도에 따른 전환되어지는 전자의 수, C_E는 전기생산에 의해 소모되어지는 전자수, C_B는 혐기성 미생물에 의해 아세테이트가 전자로 전환 될 때 혐기성 미생물에 의해 소모되어지는 아세테이트 손실량, C_O는 교환막을 통해 환원전극반응조에서 산화전극반응조로 확산되어지는 산소에 의해 호기성 미생물의 대사에 의해 손실되는 아세테이트 손실량, C_D는 교환막을 통해 산화전극반응조에서 환원전극반응조로 확산되어지는 아세테이트 손실량이다. C_E는 미생물연료전지 운전 중 발생되는 전기량으로 구할 수 있고, C_E는 *Geobacter sulfurreducens*와 같은 혐기성 미생물의 세포수율을 통해서 구할 수 있다. C_O는 교환막의 확산계수를 계산하여 확산되는 산소의 량을 구한다면, 그때의 아세테이트 전환율을 구할 수 있다. 산소에 의한 아세테이트의 전환 반응식은 다음과 같다.

$$CH_3COO^- + 1.184O_2 + 0.16NH_4 \rightarrow$$
$$0.16C_5H_7O_2N + 0.832H_2O + 0.84HCO_3 - + 0.344CO_2 \quad (23)$$

C_D는 교환막을 통한 아세테이트 전달 식(X)을 이용하여 구할 수 있다. 산화전극반응조와 환원전극반응조의 아세테이트의 변화는 시간의 함수이다. 아세테이트의 농도변화를 1차 선형미분방정식으로 표현하면 다음과 같다. (2장 이론 참고)

$$C_A(t) = \exp(-K_A \cdot \frac{A}{V} \cdot t) \times \left(C_{A,1} + \frac{K_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot \frac{A \cdot M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{1}{1-Y} \frac{M_A}{F \cdot e}}{K_A \cdot A} \right)$$

$$- \left(\frac{K_{O_2} \cdot DO_{cathode} \cdot \gamma \cdot \frac{A \cdot M_A}{M_{O_2}} + i \cdot \frac{1}{1-Y} \frac{M_A}{F \cdot e}}{k_A \cdot A} \right) \quad (18)$$

3.2. 결과 및 고찰

3.2.1. 온도 및 pH에 따른 미생물연료전지의 특성

미생물연료전지의 온도 및 pH에 따른 전기 생산 특성 및 COD 제거율을 통한 미생물 대사 정도를 조사하였다.

먼저 미생물연료전지를 장치하고 이때의 미생물연료전지의 운전 온도를 15, 25, 35, 45℃로 변화시켜 실험을 실시하였다. 실험결과 온도의 변화에 따른 미생물연료전지의 전기 생산 특성은 Figure 6과 같았고, COD 제거율은 Figure 7과 같았다. 고온인 55℃에서 미생물연료전지를 운전한 결과 전압이 거의 발생하지 않았고, 발생량도 불안정하였다. 그리고 COD 제거율을 측정해 본 결과 소모된 COD값도 적었다. 저온인 15℃에 미생물연료전지를 운전한 결과 전압은 발생했지만 전압의 세기가 다른 온도조건에서 실험한 미생물연료전지보다 낮았다. 또한 COD 제거양도 낮았다. 25~35℃에서 운전한 미생물연료전지에서는 전압이 안정적으로 측정되었고 COD 제거율도 높게 측정되었다. 하수폐수장의 소화조에서 채취한 미생물식종은 전반적으로 넓은 범위의 온도에서 운전이 가능하였으며, 유기물의 처리 능력도 상당히 뛰어났다. 그러나 너무 낮은 온도에서 운전을 했을 시에는 미생물의 활성능력이 떨어져 전기 발생량 및 COD제거율도 낮았고, 너무 높은 온도에서는 미생물이 변성되어 전기 발생량 및 COD제거율도 낮게 측정되었으며, 또한 역한 냄새를 발생하였다.

pH의 변화에 따른 미생물연료전지의 전기 생산 특성은 Figure 8과 같았고, COD 제거율은 Figure 9와 같았다. pH를 4부터 10까지 변화시키면서 실험한 결과 pH 7에서 발생 전압의 크기가 가장 크게 나타났고, COD 제거율도 가장 높게 나타났다. pH 7에서 미생물의 대사가 가장 활발하여 분해되는 아세테이트의 량이 많아지고, 그럼으로 전자의 발생량도 많아짐으로 전기 생산 특성이 가장 좋았다. 그리고 산성의 폐수보다는 약 알칼리의 폐수에서의 전기 생산 특성 및 COD 제거율도 높게 나왔다.

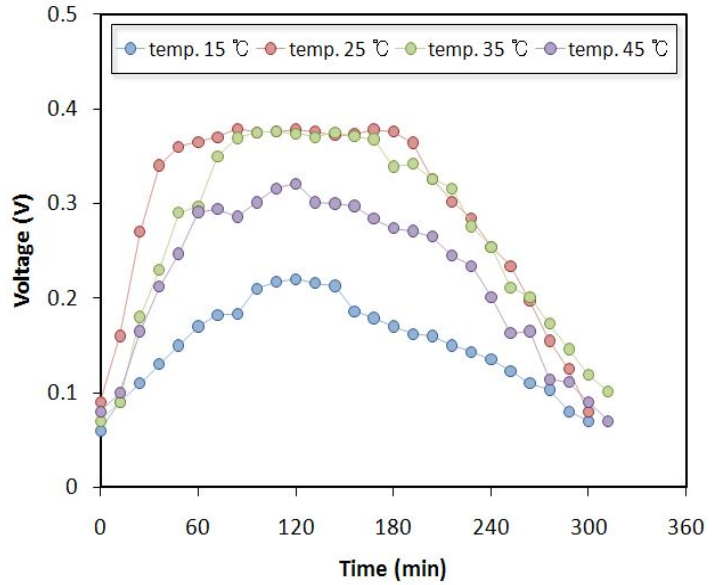

Figure 6. Electricity generation with different temperature of MFC.

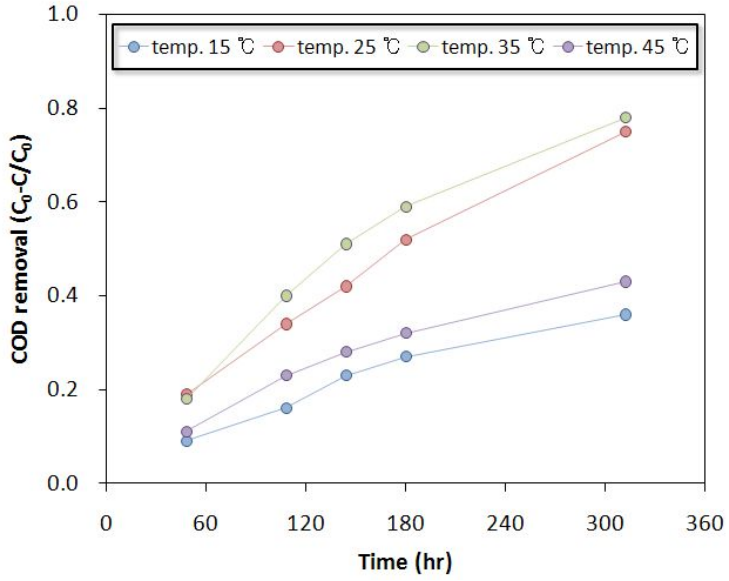

Figure 7. COD removal with different temperature of MFC.

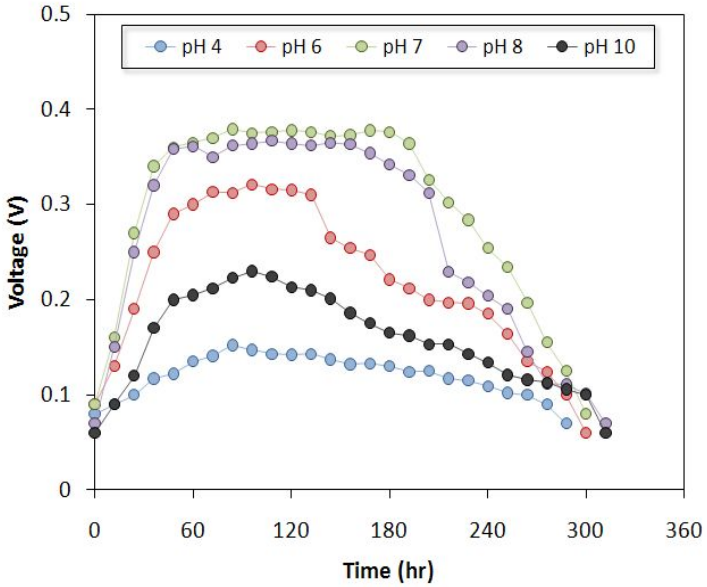

Figure 8. Electricity generation with different pHs of MFC.

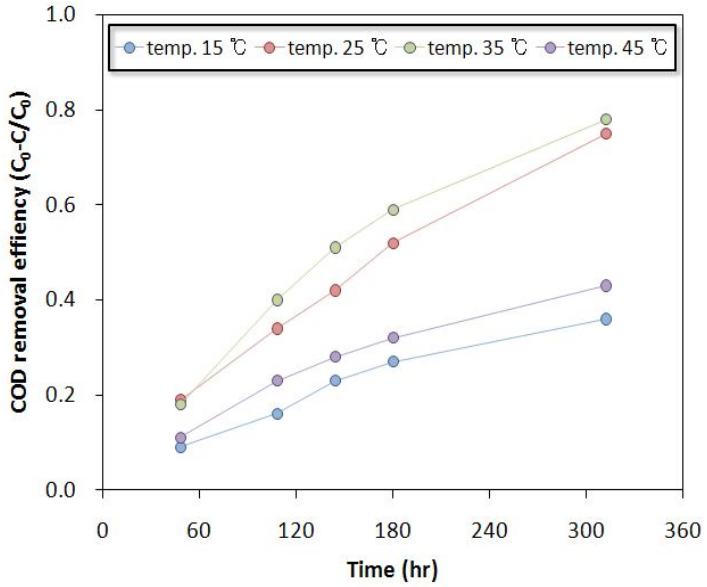

Figure 9. COD removal with different pHs of MFC.

3.2.2. 기질 농도에 따른 전기 생산 특성

미생물연료전지의 전기 생산 특성은 기질 농도에 영향을 받으며, 기질농도가 증가 할수록 전기발생량이 증가한다고 알려져 있다.[26] 본 실험 결과 Figure 10에서 나타난 바와 같이 기질의 농도가 증가할수록 발생되는 전기의 량도 증가하였다. 하지만 Figure 10에서와 보는 것과 같이 전기발생량이 기질의 농도에 비례하여 발생하지 않고 어느 한계농도를 넘어서면 일정해 지는 걸 알 수 있다. 이것은 미생물의 섭취할 수 있는 기질의 량에 한계가 있다고 사료된다.

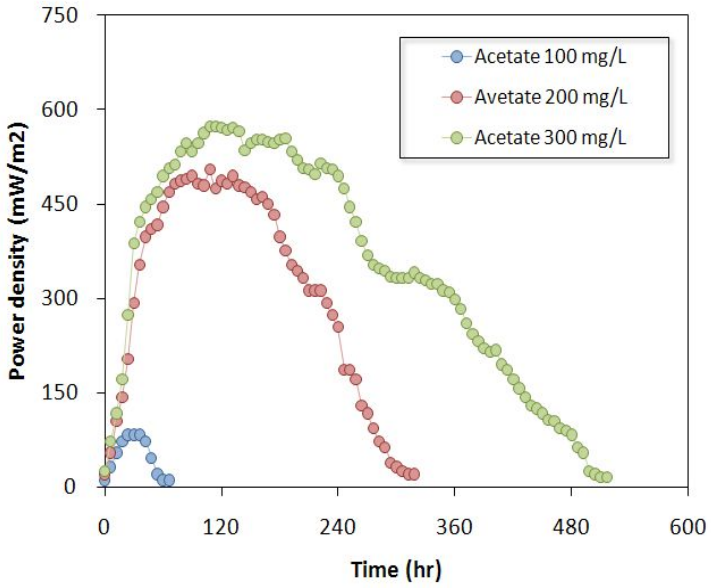

Figure 10. Time course of power change with different acetate concentrations.

3.2.3. 산소와 아세테이트의 물질 전달 및 확산 계수

시간에 따라 산화환원 전극 조의 산소의 농도 및 아세테이트 농도를 측정하여 위의 식을 이용하여 Table 7과 같이 산소 및 아세테이트의 물질 전달 및 확산 계수를 구하였다. 산소와 아세테이트의 물질 전달 및 확산 계수를 구함으로 교환막을 통해 확산되는 산소와 아세테이트의 량을 알 수 있고, 확산되는 산소와 아세테이트의 량을 토대로 산화전극반응조에서 호기성 미생물의 대사에 의해 아세테이트가 소모됨으로 아세테이트에서 전환되는 전자의 손실량, 환원적극반응조로 확산됨으로 아세테이트의 손실량에 따른 전자의 손실량을 계산 할 수 있다. 이것을 토대로 전기 효율을 정확히 구할 수 있을 것이다.

Table 7. Mass Transfer and Coefficients of Oxygen and Acetate for PEM

Membrane property	Nafion 117 (PEM)
thickness (cm)	0.019
k_0 (cm/s)	2.40×10^{-4}
D_0 (cm^2/s)	4.60×10^{-6}
k_A (cm/s)	4.30×10^{-5}
D_A (cm^2/s)	8.20×10^{-7}

3.2.4. 쿨롱 수지 및 CE (Coulombic efficiency)

다음과 같은 전자의 발생량 및 손실량은 아세테이트의 농도 및 손실량으로 구할 수 있다.

$$C_T = C_E + C_B + C_O + C_D$$

C_T는 기질인 아세테이트의 초기 농도에 따라 발생되는 전체 전자 수, C_E는 전기 생산에 의해 소모되어지는 전자 수, C_B는 혐기성 미생물에 의해 아세테이트가 전자로 전환 될 때 혐기성 미생물에 의해 소모되어지는 아세테이트 손실량, C_O는 교환막을 통해 환원전극반응조에서 산화전극반응조로 확산되어지는 산소에 의해 호기성 미생물의 대사에 의해 손실되는 아세테이트 손실량에 따른 손실 전자 수, C_D는 교환막을 통해 산화전극반응조에서 환원전극반응조로 확산되어지는 아세테이트 손실량에 의한 손실 전자 수이다.

미생물연료전지 공정 중 사용되어지는 아세테이트의 농도는 150 ppm 이었다. 교환막을 통한 아세테이트의 확산에 의해 시간에 따라 변하는 산화전극조의 아세테이트 농도는 식 18에 의해 구할 수 있고, Figure 11과 같이 나타낼 수 있다. 미생물연료전지를 이용하여 전기를 생산하였을 아세테이트 전환율을 Table 8과 같이 나타내었고 이를 통해 미생물연료전지 공정의 전기 효율을 알 수 있었다. 아세테이트를 이용한 단일 합성폐수의 미생물연료전지 공정의 효율은 52%이었고, 계산에 의해 구하지 못한 아세테이트 전환율은 17.01%이었다. Figure 12에서 전기효율과 아세테이트의 확산속도식을 토대로 이론적으로 계산한 값을 실제 값과 비교해본 결과 약 20%정도의 오차 값을 보였으나, 거의 유사한 형태의 결과를 볼 수 있었다. 이를 토대로 미생물연료전지 운전 시에 주입되어지는 기질의 농도를 안다면 얻을 수 있는 전기에너지 효율 값을 측정할 수 있을 것이며, 미생물연료전지 공정을 설계하고 운전할 수 있을 것이다.

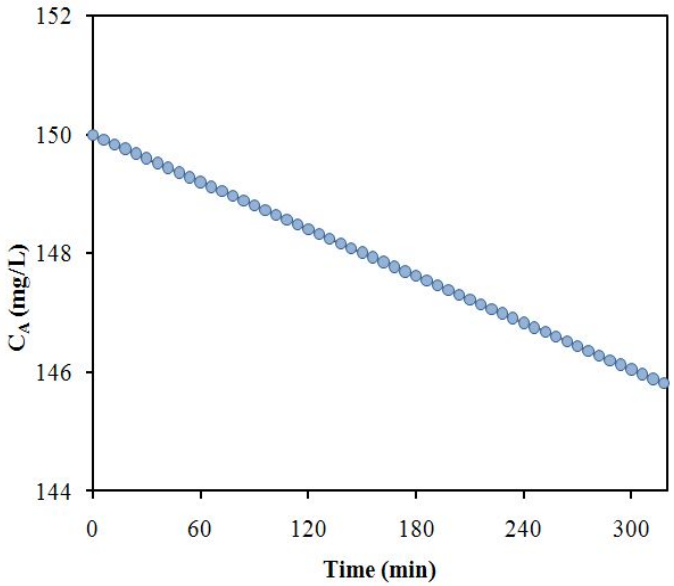

Figure 11. Time course of acetate concentration's decrease in the anode chamber.

Table 8. Coulombic Balance in MFC

current generation (C_E)	52.3
biomass anaerobic[a] (C_B)	2.1
biomass-aerobic[b] (C_O)	12.3
diffusion[c] (C_D)	10.7
unidentified	23.2

a. Estimated using the measured current generation.

b. Estimated assuming the maximum oxygen transfer and typical aerobic bacterial yields.

c. Calculated using the maximum acetate flux to the cathode chamber using the k value

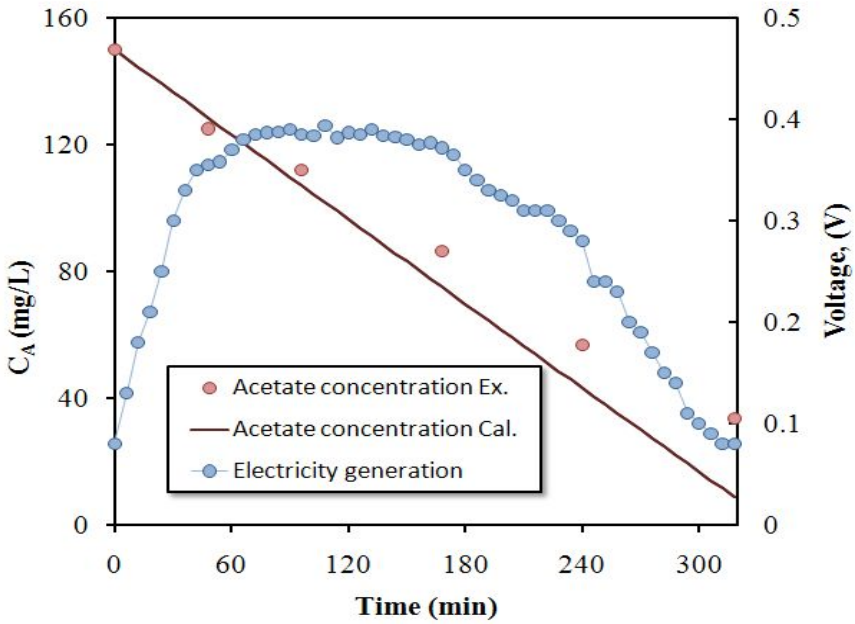

Figure 12. Time course of acetate concentration's change (theoretical and experimental) and electricity generation.

3.2.5. 미생물연료전지 미생물

미생물연료전지 공정을 마친 후, 산화전극과 교환막에 부착되어있는 미생물을 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 분석하여 보았다. 분석결과 다양한 종류와 많은 량의 미생물이 존재하는 것을 확인하였다. 미생물 중에는 전극에 부착하여 존재하기도 하였고, 반응액에 부유하여 존재하는 미생물도 있었다. 이러한 미생물을 분리하여 전기적 효율이 좋은 미생물을 이용한다면 전기 효율이 증가하고 발생하는 전기량도 증가할 것이다. 또한 미생물의 종류와 양을 정확히 조절한다는 것은 미생물연료전지를 설계 시에 좀 더 변수를 줄일 수 있을 것이다.

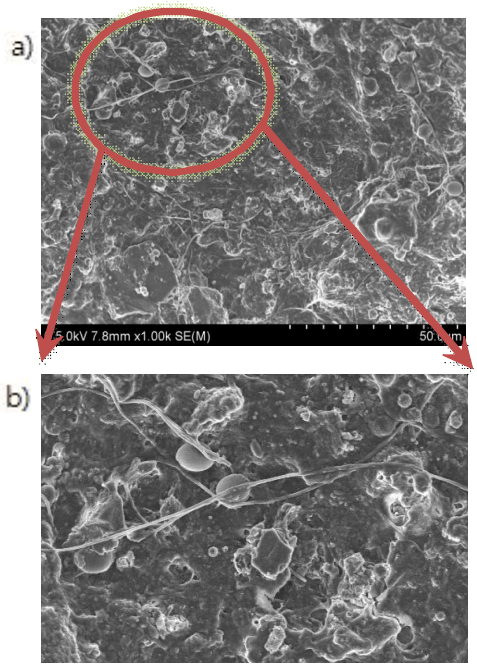

Figure 13. Images of biofilm formation on the surface of anode.

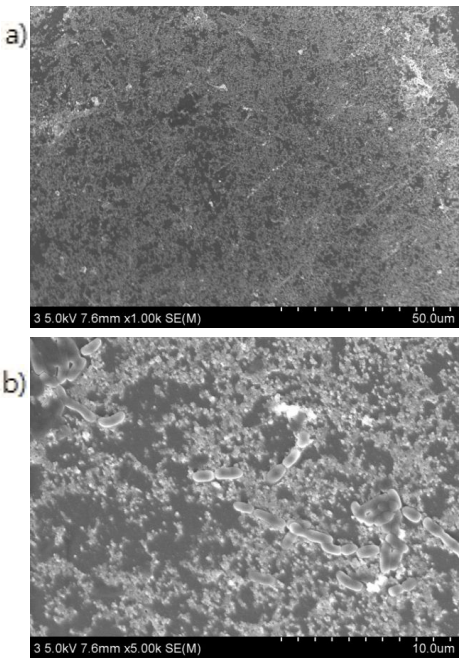

Figure 14. Images of biofilm formation on the surface of PEM.

제 4 장 실폐수를 이용한 미생물연료전지의 전기 생산 및 수처리 특성

인간이 살아오면서 자연으로부터 필요한 에너지를 획득하고 있지만 여전히 많은 양의 에너지를 함유한 잔류물을 자연으로 배출하고 있다. 인간에 의해 배출되는 하·폐수의 유기오염물질은 일반적 미생물의 촉매작용 또는 화학약품을 이용해 산화시켜 처리한다. 그러나 수처리 방법은 처리과정 중 외부에너지를 필요로 한다. 하·폐수에 함유된 에너지를 회수하기 위한 방법으로 혐기성소화를 이용한 메탄 회수법, 소각 열회수법, 혐기성 발효 수소생산 등의 다양한 방법이 시도되고 있지만 혐기성 소화에 대한 메탄회수와 소각에 의한 영회수법은 지구온난화를 발생시키는 이산화탄소, 메탄 등의 부산물의 배출한다는 단점을 가지고 있고, 혐기성 발효에 의한 수소생산 방법은 아직까지는 생산할 수 있는 수율이 상업적으로 이용하기에는 적다.[39] 미생물연료전지는 바이오연료전지의 한 형태로 미생물의 촉매작용으로, 화학에너지를 전기에너지로 전환하는 장치로 유기물을 산화시켜 전기를 발생시킨다. 미생물연료전지는 1960년대 연구가 시작되다가 최근 4~5년 사이에 활발하게 연구가 진행되고 있다. 이는 대체에너지원으로서 연료전지에 대한 관심과 더불어 환경오염물질을 처리하면서 전기를 생산할 수 있는 새로운 길을 제시하고 있다. 유기성 오염물은 일반적으로 미생물을 적용한 생물학적 공정으로 처리되는데, 미생물연료전지 기술을 적용하면 오염물을 처리함과 동시에 호기성 조건을 유지하기 위해 많은 에너지를 사용하고 있다. 이와 같은 생물학적 공정에서 오염물을 효과적으로 처리하면서 부수적으로 전기에너지를 생산 할 수 있다면 미래의 청정에너지 기술로 주목을 받을 수 있을 것 이다.

사회가 발달하고, 우리의 의·식·주에 대한 가치가 증가함에 따라 소비되는 에너지와 자원도 증가하고 있으며, 그에 따른 제품을 생산하기위한 공장이 증가함으로 폐기물도 증가하고 있다. 특히 우리의 식생활이 다양해짐에 따라 음식물을 가공하고 소비하면서 생산되는 폐기물은 상상을 초월한다. 음식물 폐기물은 다량의 유기물을 함유하고 있음으로 이를 이용하여 미생물연료전지 장치로 처리한 적용 연구를 실시하려한다. 본 연구에서는 유가공품을 생산하는 유가공폐수와 생활 하·폐수를 사용하여 미생물연료전지를 운전하였을 때

전기생산 특성 및 폐수처리 특성 연구를 하였다. 현재 사회가 발달하고, 우리 식생활이 서구화 됨에 따라 유제품의 소비량은 점차 증가할 것으로 보인다. 또한 이에 따라 유가공폐수량은 증가할 것이며, 환경을 중시하는 세태에서 어떻게 하면 더욱 효과적으로 유가공폐수를 처리할 것 인가하는 것이 주요한 관심사로 부각될 것이다.[38)]

4.1. 실험 방법

본 연구에서 사용된 미생물연료전지의 장치는 3장의 실험 장치와 동일하다. 단 산화전극반응조에 주입되는 폐수를 실제폐수를 적용함으로써 실제폐수를 처리하는 과정에서 전기를 생산 할 수 있는 지 조사할 것이다.

적용한 실제폐수로는 도시 내 하수종말처리장 생활하수와 유제품을 생산하는 공장의 유가공폐수를 이용하였다. 실제폐수의 성상은 Table 9와 같고, 실제폐수의 유기물의 농도가 매우 높아 합성폐수 적용 실험 시와 유사한 농도로 제조하여 실험을 하였다. 생활하수와 유가공폐수의 COD는 150 mg/L로 제조하여 산화전극반응조에 주입하고, 외부저항 100 Ω을 연결하여 운전을 실시하고, 그때 발생된 전기량을 측정하였다. 그리고 폐수처리 특성을 알아보기 위해 운전이 끝난 후 반응액의 NH_4-N, PO_4-P, TN, TP 등을 측정하였다.

Table 9. Characteristics of Dairy Wastewater Used This Study

Specification	Domestic waste.	Dairy waste.
pH	7.2	9.5
COD, mg/L	382.0	588.0
BOD, mg/L	229.2	1892.0
SS, mg/L	1123.0	820.0
NH_4-N, mg/L	17	9.8
T-N, mg/L	36	63.67
T-P, mg/L	11.6	68.90

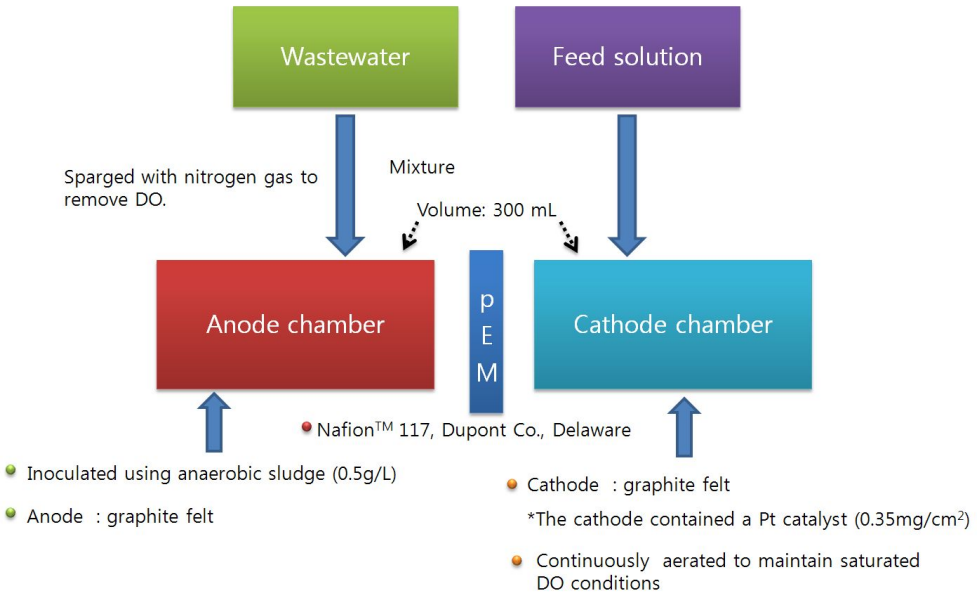

Figure 15. The operation condition of MFC used in wastewater treatment.

4.2. 결과 및 고찰

4.2.1. 실폐수를 적용한 미생물연료전지의 전기 생산 특성

미생물연료전지를 이용하여 실제폐수를 처리하는 과정에서 전기가 발생하는지 확인하고 실제폐수의 종류에 따라 전기발생특성을 알아보았다.

COD 농도 200 ppm의 생활하수와 유가공폐수를 이용하여 미생물연료전지를 운전한 결과 Figure 16과 같이 전압이 측정되었고, 특히 유가공폐수를 처리하는 과정에서 0.54 V로 단일 기질인 아세테이트를 이용한 미생물연료전지보다 높은 전압이 측정되었고 최고 전압 발생 시간도 길었다. 그리고 전기효율을 측정해본 결과 유가공폐수의 CE값이 62.4%로 합성폐수를 이용했을 시보다 높은 효율을 나타내었다. 유가공폐수 내에서 다량의 유기산과 유기단백질이 존재하여 미생물들의 대사를 증진 시켜 전기발생량이 단일 유기산만을 사용할 때보다 증가함을 알 수 있었다. 생활하수는 유가공폐수보다는 낮은 전압이 측정되었지만, 아세테이트를 이용한 합성폐수와 유사한 전압이 측정되었고, 전기효율도 52.3%로 측정되었다. 실제폐수를 적용하여 미생물연료전지를 운전하였을 시 전기가 발생하는 것을 확인 할 수 있었고, 폐수의 종류와 특성에 따라 선택적으로 공정을 적용하여 사용한다면 실제 폐수를 적용하면서 전기를 생산할 수 있는 공정을 설계할 수 있을 것이다.

4.2.2. 실폐수를 적용한 미생물연료전지의 폐수 처리 특성

미생물연료전지를 이용하여 전기를 생산하는 과정에서 폐수의 성상의 변화를 측정하고, 그때의 폐수 처리 특성을 알아보았다.

생활하수와 유가공폐수를 이용한 미생물연료전지의 전기가 발생이 끝난 후, 처리수를 분석한 결과는 Table 10과 같았다. 생활하수와 유가공폐수의 COD가 75%이상 감소하였고, BOD는 80%가량 감소하였다. 그리고 총 부유슬러지가 45%정도 감소하였다. 또한 암모니아성 질소의 감소량이 40~50%에 이르렀다.

미생물연료전지를 이용하여 전기를 생산하는 과정에서 폐수의 처리효율이 상당히 높았고, 폐수속의 슬러지가 감소되는 결과를 보임으로 폐수처리 비용을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

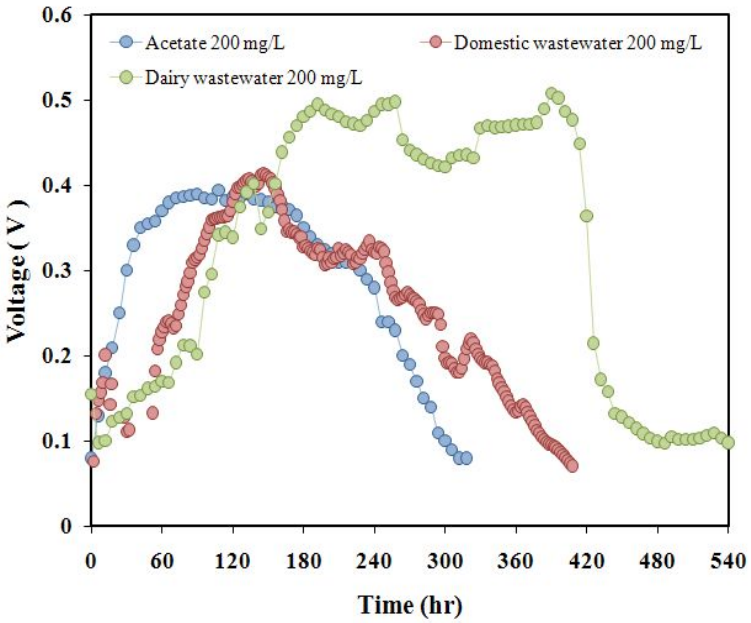

Figure 16. Effect synthetic wastewater on electricity generation by MFC.

Table 10. Coulombic Balance in Dairy Wastewater Treatment by MFC

current generation	52.3	62.4
diffusion	2.79	2.79
biomass anaerobic	9.52	11.32
biomass-aerobic	10.68	18.41
unidentified	24.71	5.08

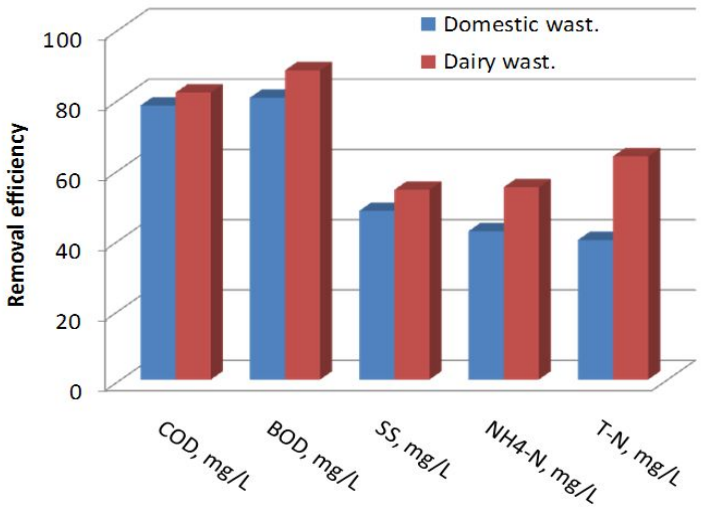

Figure 17. Summary of removal efficiency in synthetic wastewater by MFC.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 먼저 실제 폐수를 적용하기 전에 아세테이트를 이용한 단일 기질 합성폐수를 이용하여 미생물연료전지의 온도 및 pH의 변화에 따른 전기 생산 및 폐수처리특성, 전극의 표면적에 따른 전기 생산 특성, 그리고 미생물연료전지 내의 기질인 아세테이트의 쿨롱수지 및 전기 효율을 연구하였다. 미생물연료전지에서 온도와 pH는 25~35℃, 중성 및 약 알칼리성에서 미생물의 활성이 가장 좋아 전기 생산 및 폐수처리 효율이 가장 뛰어났고, 전극의 표면적은 증가 할수록 많은 전기 생산 특성을 보였다. 아세테이트를 이용한 미생물연료전지의 교환막의 산소 및 아세테이트 확산계수를 구함으로 미생물연료전지 운전 간 손실되어지는 아세테이트의 량을 계산함으로 전체 전기 효율을 계산 할 수 있었다. 이것은 실제폐수를 적용한 미생물연료전지 공정을 위한 변수를 계산하기위해 꼭 필요하다.

다음으로 실제폐수를 적용하여 폐수를 처리하는 과정에서 전기를 생산하는 미생물연료전지의 전기 생산 및 폐수처리 특성을 연구하였다. 실제 폐수 중 생활하수와 유가공폐수를 이용하여 실험을 실시하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다. 음식물가공업, 제과업, 유가공업, 축산업 등 다량의 유기물을 함유하는 폐수를 발생시키는 공장에서 폐수를 처리하는 공정에 미생물연료전지를 적용한다면, 폐수처리처리를 하면서 전기를 생산함으로 폐수처리 비용의 감소와 더불어 자체적으로 전기를 생산하여 소비함으로 경제성을 향상 시킬 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1) Korea Institute of Energy Research (http://www.kier.re.kr).

2) G.H. Lee, Alternative energy, Books Hill, First Edition (2007).

3) 구또 데쓰이찌, Fuel Cell, 겸지사 (2006).

4) I.S. Chang, The Research Trend of Microbial Fuel Cell, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology (2006).

5) J.B. Noh, Y.W. Hwang, J.H. Bae, J.T. Moon, Characteristic of Electricity Production from Volatile Fatty Acids Using a Microbial Fuel Cell, *J. of the Korean Society of Water and Wastewater*, 225-234 (2006).

6) R.E. Speece, Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters, Archae Press., Nashville, Tennessee (1996).

7) J. Benemann, Hydrogen Biotechnology: Progress and Prospects, *Nature Biotech.,* **14**, 1101-1103 (1996).

8) Water Environment Research Foundation (WERF). Research Needs to Optimize Wastewater Resource Utilization, Project 98-CTS-1. 4-5 (1999).

9) K. Rabaey, N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege, and W. Verstraete, Biofuel Cells Select for Microbial Consortia that Self-mediate Electron Transfer, *Applied and Environmental Microbiology,* **70**, 5373-5382 (2004).

10) B.E. Logan, Feature Article: Biologically Extracting Energy from Wastewater: Biohydrogen Production and Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.,* **38**(9), 160A-167A (2004).

11) D.R. Bond, and D.R. Lovley, Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes, *Applied and Environmental Microbiology*, **69**, 1548-1555 (2003).

12) S.E. Oh, B.K. Min, and B.E. Logan. Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.,* **38**(18), 4900-4904 (2004).

13) G.M. Delaney, H.P. Bennetto, J.R. Mason, S.D. Roller, J.L. Stirling, and C.F. Thurston, Electron-transfer Coupling in Microbial Fuel-Cells. 2. Performance

of Fuel-cells Containing Selected Microorganism Mediator Substrate Combinations, *Jounal of Chemical Technology and Biotechnology Biotechnology,* **34**, 13-27 (1984).

14) S.K. Chaudhuri, D.R. Lovley, Electricity Generation by Direct Oxidation of Glucose in Mediatorless Microbial Fuel Cells, *Nature Biotech.,* **21**, 1229-1232 (2003).

15) G. Reguera, K.D. McCarthy, T. Mehta, J.S. Nicoll, M.T. Tuominen, D.R. Lovley Extracellular Electron Transfer Via Microbial Nanowires, *Nature,* **435**(7045), 1098-1101 (2005).

16) S.E. Oh, S.J. Kim, J.E. Yang, and Y.S. Jung, Electricity Generation from Volatile Fatty Acids (VFAs) Using a Microbial Fuel Cell, *Korean Journal of Environmental Agriculture,* **26**(2), 179-185 (2004).

17) I.S. Chang, H. Moon, J.K. Jang, and B.H. Kim, Improvement of a Microbial Fuel Cell Performance as a BOD Sensor using Respiratory Inhibitors, *Biosensors & Bioelectronics,* **20**, 1856-1859 (2005).

18) G.C. Gil, I.S. Chang, B.H. Kim, M. Kim, J.K Jang, H.S. Park, and H.J. Kim, Operational Parameters Affecting the Performance of a Mediator-less Microbial Fuel Cell, *Biosensors & Bioelectronics,* **18**(4), 327-334 (2003).

19) K. Rabaey, G. Lisssens, S.D Siciliano, and W. Verstrate, A Microbial Fuel Cell Capable of Converting Glucose to Electricity at High Rate and Efficiency, *Biotechnol. Lett*., **25**(18), 1532-1535 (2003).

20) C. Picioreanu, C.M. Mark V. Loosdrecht, T.P. Curtis, K. Scott, Model Based Evaluation of the Effect of pH and Electrode Geometry on Microbial Fuel Cell Performance, BIOJEC-06348; No of Pages 17 (2009).

21) J.A. Sun, Y.Y. Hua, B. Zhe, Y.Q. Cao, Simultaneous Decolorization of Azo Dye and Bioelectricity Generation using a Microfiltration Membrane Air-Cathode Single-Chamber Microbial Fuel Cell, *Bioresource Technology* (2009).

22) H. Liu, S. Cheng and B.E. Logan, Production of Electricity from Acetate or Butyrate using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*,

39, 658-662 (2005).

23) H. Liu, R. Ramnarayanan and B.E. Longan, Production of Electricity during Wastewater Treatment using a Single Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Scien. Technol.,* **38**(9), 160A-167A (2004).

24) T.H. Pham, J.K. Jang, I.S. Chang and B.H. Kim, Improvement of Cathode Reaction of a Mediatorless Microbial Fuel Cell, *J. Microbiol. Biotechnol.*, **14**(2), 324-329 (2004).

25) D.R. Lovley, E.J. Phillips, Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Mnganese, *Applied and Environmental Microbiology*, **54**(6).

26) H. Liu, S. Grot, and B.E. Logan, Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(11), 4317-4320 (2005).

33) Q.H. Hu, Z.P. Xu, S.Z. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson and G.Q. Lu, A Novel Color Removal Adsorbent from Heterocoagulation of Cationic and Anionic Clays, *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 191 – 199 (2007).

34) E. Geraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux and V. Prevot, Texture Effect of Layered Double Hydroxides on Chemisorption of Orange II, *J. Phys. Chem. Solids,* **68**, 818 – 823 (2007).

35) M. Zhao, Z. Tang, P. Liu, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution with Silica Nano-Sheets Derived from Vermiculite, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 43-51 (2008).

36) B.E. Rittmann, P.L. McCarty,. Environmental Biotechnology : Principles and Applications McGraw-Hill: Boston (2001).

37) R. Cord-Ruwisch, D.R. Lovley, B. Schink, Growth of *Geobacter Sulfurreducens* with Acetate in Syntrophic Cooperation with Hydrogen-Oxidizing Anaerobic Partners. *Appl. Environ. Microbiol.,* **64**, 2232-2236 (1998).

38) Y.H. Hong, Milk Wastewater Treatment using Porous Ceramics, *J. Korea Society of Environmental Administration,* **10**(3) 185-192 (2004).

39) J.J. Lay, K.S. Fan, J.I. Chang, C.H. Ku, Influence of Chemical Nature of

Organic Wastes on their Conversion to Hydrogen by Heat Shock Digested Sludge, *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, 1361-2285 (2003).

40) J.R. Kim, S. Cheng, S.E. Oh, and B. E. Logan, Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.,* **41**, 1004-1009 (2007).

41) J.R. Kim, B. Min, B.E. Logan, Evaluation of Procedures to Acclimate a Microbial Fuel Cell for Electricity Production. *Applied and Environmental Microbiology.,* **68**, 23-30 (2005).

42) S. Cheng, H. Liu, and B.E. Logan, Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing, *Environ. Sci. Technol.,* **40**, 2426-2432 (2006).

43) H. Liu, S. Cheng and B.E. Logan, Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration, *Environ. Sci. Technol.,* **39**(14), 5488–5493 (2005).

44) P. Atkins, J. Paula, Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Fourth edition, 906-956 (2006)..

저작물 이용 허락서

학 과	화학공학과	학 번	20087095	과 정	석 사
성 명	한 글 : 이성욱 한문 : 李晟旭 영문 :Lee Sung Wook				
주 소	전라남도 나주시 봉황면 죽석리2구 355				
연락처	E-MAIL : k2sul81@naver.com				
논문제목	한글 : 미생물연료전지를 이용한전기생산 및 폐수 처리 특성 영문 : Characteristics of Electricity Generation and Wastewater Treatment by Microbial Fuel Cell				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(●) 반대( )

2009 년 11 월 30 일

저작자: 이 성 욱 (인)

조선대학교 총장 귀하