

돼지 분뇨와 sPAES 막을 이용한 미생물 연료전지의 특성

이세훈 · 문지윤 · 김영숙* · 추천호* · 나일채** · 이정훈** · 이무석*** · 이동훈*** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전남 순천시 매곡동 315

*(주)ETIS
 10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1

** (주)CNL Energy
 57922 전남 순천시 매곡동 315

***코오롱인더스트리(주) Eco 연구소 중앙기술원
 16910 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2

(2016년 3월 11일 접수, 2016년 3월 29일 수정본 접수, 2016년 4월 14일 채택)

Characteristics of Microbial Fuel Cells Using Pig Waste and sPAES Membrane

Se-Hoon Lee, Ji-Yoon Mun, Young-Sook Kim*, Cheun-Ho Chu*, Il-Chai Na**, Jeong-Hoon Lee**, Moo-Seok Lee***, Dong-Hoon Lee*** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*ETIS Co, 431-1, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo, Gyeonggi, 10122, Korea

**CNL Energy Co, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

***Kolon Research Institute, 207-2, Mabuk-dong, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi, 16910, Korea

(Received 11 March 2016; Received in revised form 29 March 2016; accepted 14 April 2016)

요 약

고분자전해질 연료전지용 MEA (Membrane and Electrode Assembly)와 돼지분뇨를 이용해 미생물연료전지(MFC)를 구동하였다. 미생물 연료전지에서 과불소계막과 탄화수소막의 성능을 비교하였다. 탄화수소막으로 sPAES 막을 사용하였고 과불소계막은 Gore 막을 사용했다. sPAES MEA가 Gore MEA보다 OCV는 50 mV 높았고 출력 밀도는 비슷했다. sPAES 막을 강화시킴으로써 성능을 안정시킬 수 있었다. 미생물 연료전지의 셀 온도 45 °C에서 최고의 성능을 얻었고 배양액 순환속도 50 ml/min에서 최고의 성능을 얻었다. 최적 조건에서 돼지 분뇨를 이용한 미생물연료전지에서 최고 1,100 mW/m²의 출력 밀도가 발생하였다.

Abstract – Microbial fuel cells (MFC) were operated with pig wastes and PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) MEA (Membrane and Electrode Assembly). Performance of hydrocarbon membrane was compared with that of perfluoro membrane at MFC condition. Sulfonated-Poly(Arylene Ether Sulfone) was used as hydrocarbon membrane and Gore membrane was used as perfluoro membrane. OCV of sPAES MEA was 50mV higher than that of Gore MEA and power density of sPAES MEA was similar that of Gore MEA. Reinforcement of sPAES membrane stabilized the performance of MEA in MFC. The highest performance was obtained at temperature of 45 °C and with culture solution circulation rate of 50 ml/min. The highest power density was 1,100 mW/m² at optimum condition in MFC using pig waste.

Key words: Microbial fuel cells, Pig wastes, Hydrocarbon membrane, sPAES membrane, Optimum condition

1. 서 론

미생물 연료전지(MFC)는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)와 모두 동일한 데, 다른 점 하나는 anode에 수소를 공급하는 대신 미생물과

유기물을 공급하여 전기를 발생하는 에너지 변환장치이다. MFC는 미생물이 유기물을 분해하면서 전자와 프로톤을 생성해 PEMFC의 백금 촉매 역할을 하는 것이다. 미생물이 유기물을 산화시킬 때 발생하는 전자는 미생물세포막에 존재하는 일련의 전자전달계를 경유하면서 ATP형태의 에너지를 생산하게 되고, 전자전달계를 빠져나온 전자는 최종전자수용체를(terminal electron acceptor, TEA)를 환원시키면서 대사 작용이 완성된다[1]. 일부 미생물은 전자를 체외에 존재하는 금속산화물 같은 최종전자수용체로 이동시킬 수 있다. 이런 미생물은 전자방출균(exoelectrogen)이라하며, 이 미생물이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

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

MFC에서 촉매로 사용된다. 이 과정에서 MFC는 오폐수 등의 유기물을 분해하면서 폐수처리도 하는 친환경 공정이라고 할 수 있다.

지금까지 국내외에서 하수종말처리장의 하수를 이용해 미생물연료전지를 가동하는 연구개발이 많이 진행되고 있다. 하수종말처리장 하수뿐만 아니라 축산농가에서 발생하는 축산분뇨도 많은 데 이 축산 분뇨를 활용해 미생물 연료전지를 가동할 수 있다. 2010년 말 현재 국내에 19만여 축산 농가에서 소, 돼지 등을 1,323만두 사육하고 있다. 가축 분뇨 발생량은 106,597 m³/일이며, 이중 돼지 분뇨가 약 절반을 차지한다[2]. 앞으로는 가축분뇨를 퇴비 등으로 자원화 하도록 제도적으로 뒷받침하는 등 환경과 조화시키면서 지속 가능한 축산업 및 자원 순환형 농업의 발전과 환경보전이라는 정책을 정부에서도 추진하고 있다.

고분자 전해질 연료전지에서 전극과 전해질막의 가격이 전체 PEMFC 가격에서 많은 부분을 차지하는데, 전해질막이 고가인 이유는 불소계막을 사용하기 때문이므로 불소계막 대신 탄화수소계막을 사용해 가격을 낮추고자 하는 연구개발이 활발히 진행되고 있다. Grzebyke 등[3]은 polyethylene/poly(styrene-co-divinylbenzene)을 슬론화하여 Nafion 막 대신 사용하였는데 성능은 Nafion막에 비해 낮은 결과를 얻었다. 본 연구의 미생물연료전지에서도 탄화수소계막으로 sulfonated Poly(arylene ether sulfone)(sPAES)막을 사용해 미생물 연료전지의 경제성을 향상시키고자 하였다. 그리고 미생물 연료전지의 해결해야 할 또 하나의 문제는 낮은 성능인데 본 연구에서 돼지 분뇨를 사용한 미생물 연료전지에서 구동조건에 따른 성능 변화를 연구해 미생물 연료전지의 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2-1. 미생물연료전지

미생물 연료전지는 1실(one chamber) 구조로 구성하였다(Fig. 1). MFC 구성 요소는 PEMFC에 사용되는 요소들을 이용하였다. 즉 전극과 고분자막의 합체인 MEA, GDL (Gas Diffusion Layer), 분리판, 가스켓, 엔드플레이트 등이 모두 PEMFC에 사용되는 것들이다. MEA는 Gore Fuel Cell Tech.사의 MEA(전극 면적 25 cm²)제품과 코오롱사의 sPAES 탄화수소막을 이용한 MEA를 제조해 사용했다. MEA 제조는 데칼 방법을 이용하였고, 백금계 촉매로, 입자 크기가 2~4 nm인 백금 카본 블랙에 40중량% 담지된 Pt/C(Alfa Aesar, 42204)촉매를 사용하였으며 나피온 이오노머가 5중량%로 에탄올에

용해된 나피온 이오노머 용액을 사용하였다.

Cathode에는 GDL를 사용해 공기 공급이 원활하게 하였고 anode쪽에는 GDL대신 카본펠트를 MEA와 접촉시켰다. MEA, GDL, 카본펠트, 가스켓을 그래파이트 분리판 사이에 넣고 분리판 밖에는 집전판과 엔드플레이트를 차례로 조립해 80토크 압력으로 셀을 체결하였다. 펌프에 의해 배양액은 저장탱크에서 셀로 20~60 ml/min으로 순환되고, 저장탱크에 질소를 유입해 혐기조건을 만들었다. 전기생산이 가능한 균의 대량증식을 위해 멸균한 NB (nutrient broth)에 가축 분뇨를 접종하여 shaking incubator에서 30 °C로 2일 동안 증식시킨 후 미생물 연료전지를 구동하였다. 저장탱크는 35~50 °C 항온조에서, cell은 hot plate에서 25~50 °C 온도로 제어하였다. Electronic Loader (ESL-300Z)로 OCV를 측정하였고, Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 일정 전압에서 전류가 정상상태에 도달했을 때 전류 값을 읽어 I-V 분극곡선과 전류-전력 곡선을 구했다.

2-2. 분석

미생물연료전지 작동 후 반응에 이용되었던 anode의 일부를 멸균된 증류수에 첨가하고 3분 동안 볼텍스 믹서로 혼합 후에 생물막을 anode표면으로부터 분리하였다. 균 분리액 0.1ml를 nutrient agar에 접종하고 30 °C에서 2일 배양 후 생성된 콜로니들을 순수 분리하였다. anode로부터 분리된 균들의 게놈 DNA가 분리 되었고, 증폭을 위해 universal 16S rRNA primer가 사용되었다. 이하 상세한 분석 방법은 전 논문에 있다[4].

SEM 분석하기 위해 각 미생물들은 NB에 접종하여 30 °C에서 2일 동안 진탕배양한 후, 12,000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 침전된 세포를 사용하였다. 미생물의 SEM 분석은 FE-SEM (Hitachi S-4800, KBSI Suncheon center)을 이용하였으며 beam voltage는 10 kV였다. 미생물의 SEM 분석에 대한 상세한 내용은 전 논문에 있다[4].

3. 결과 및 고찰

3-1. 미생물

미생물연료전지를 7일 구동한 후 anode와 카본 펠트 사이에 형성된 생물막에서 전기 생산에 관여했다고 생각되는 균 4종을 분리했다(Table 1).

석유를 기질로 하는 연료전지의 촉매로 사용되어 석유를 분해하고 전기를 생산하였다고 보고된 *Stenotrophomonas acidaminiphila*[5],

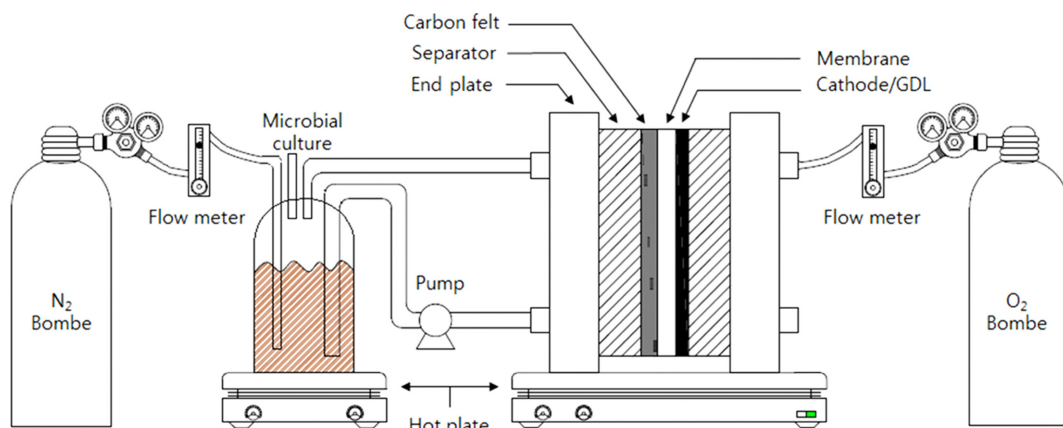
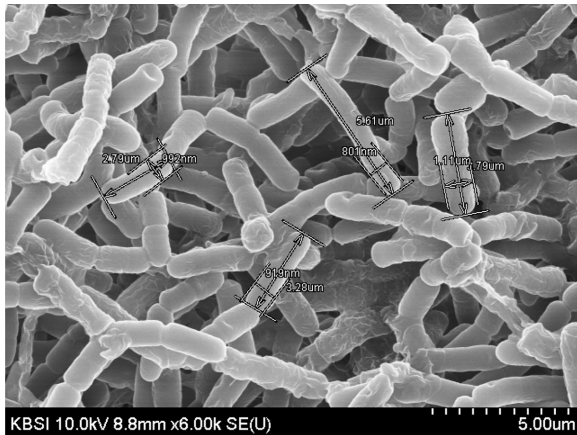


Fig. 1. Schematic diagram of microorganism fuel cell system.

Table 1. Microorganisms separated from MEA of MFC after operation with pig wastes

		Name/Title	Accession No.	Pairwise Similarity (%)
Pig Waste	P1	<i>Stenotrophomonas acidaminiphila</i> , AMX19(T)	AF273080	100.00
	P2	<i>Lysinibacillus sphaericus</i> , C3-41	CP000817	100.00
	P3	<i>Bacillus aryabhatai</i> , B8W22(T)	EF114313	100.00
	P4	<i>Ochrobactrum eudintermedium</i> , ADV31(T)	DQ365921	99.86

Fig. 2. SEM image of *Bacillus aryabhatai* sp. separated from electrodes after MFC operation.

단백질성 물질을 많이 함유한 폐수의 친환경적인 처리와 함께 전기를 생산할 수 있는 가능성을 보인 *Lysinibacillus sphaericus*[6], 미생물 연료전지에 적용한 예가 아직 보고되지 않은 *Bacillus aryabhatai* B8W2288 (Genbank Accession No. EF114313)(Fig. 2)와 *Ochrobactrum psudintermedium* ADV31(T)(Genbank Accession No. DQ365921)를 분리 동정하였다. 이들의 혼합 배양체는 단독으로 이용하는 것보다 함께 배양 증식됨으로써 시너지 효과를 나타낸다고 보고되어서[7] 혼합 배양해 미생물 연료전지에 이용했다.

3-2. 미생물 연료전지에서 sPAES막 MEA의 성능 및 내구성

Fig. 3에 Gore MEA와 sPAES막 MEA로 구동한 미생물 연료전지의 초기 OCV 변화를 그래프로 나타냈다. sPAES막 MEA가 Gore

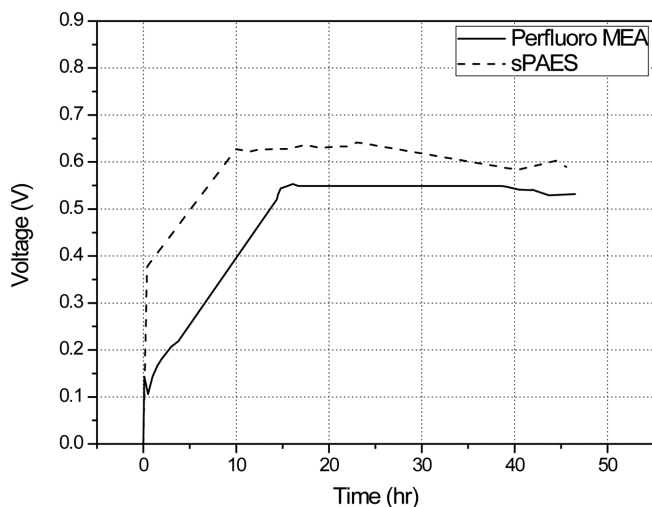


Fig. 3. Comparison of OCVs from microbial fuel cells using sPAES membrane MEA and perfluoro membrane MEA.

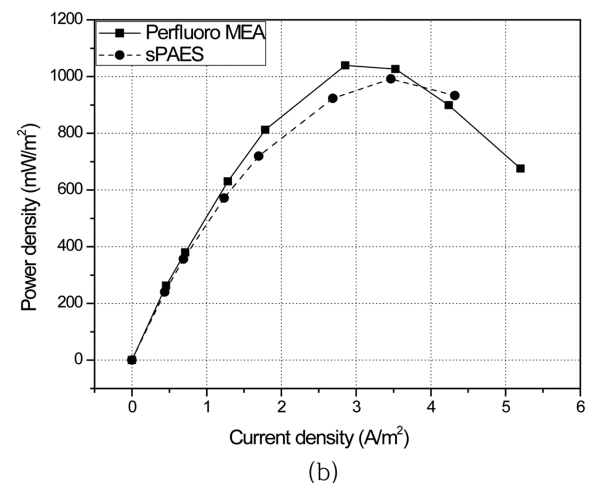
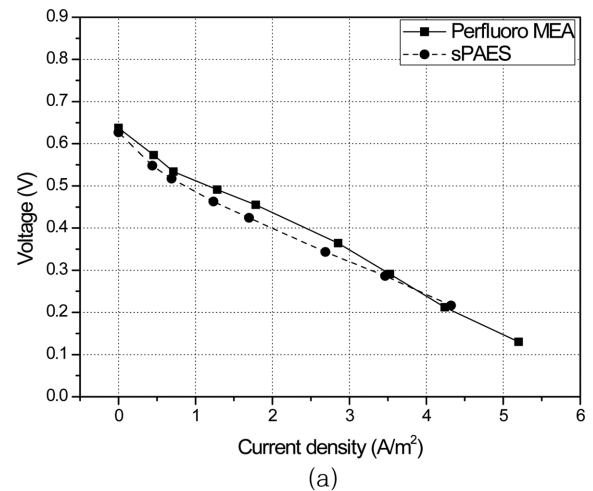


Fig. 4. Comparison of performance from microbial fuel cells using sPAES membrane MEA and perfluoro membrane MEA. (a) I-V curves, (b) I-P curves.

MEA보다 빠르게 OCV가 상승해 일정한 값에 도달하였고 sPAES 막 MEA의 OCV가 약 50 mV 높았다. PEMFC에서 탄화수소막이 불소계막보다 가스투과도가 낮아 OCV가 높은 것과 같은 이유라고 본다[8]. 두 MEA 모두 활성화를 시키지 않은 상태로 구동한 것인데, sPAES막 MEA가 미생물 연료전지 조건에서 막과 전극 모두 Gore MEA보다 빠르게 활성화 되는 것이라고 판단한다.

Fig. 4에 Gore MEA와 sPAES막 MEA로 구동한 미생물 연료전지의 성능을 비교하였다. 배양액 온도 35 °C, 셀 온도 42 °C로 구동해서 성능이 일정 수준에 도달했을 때의 값으로 OCV처럼 성능도 sPAES MEA가 Gore MEA보다 빠르게 정상 값에 도달하였다. 돼지 분뇨를 영양원으로 미생물 연료전지를 구동한 Min 등[9]은 최고 261 mW/m² 출력 밀도를 보고하였는데 본 연구의 Gore MEA에서 1,035 mW/m²의 출력밀도가 발생해 Min 등의 결과보다 높은 성능을

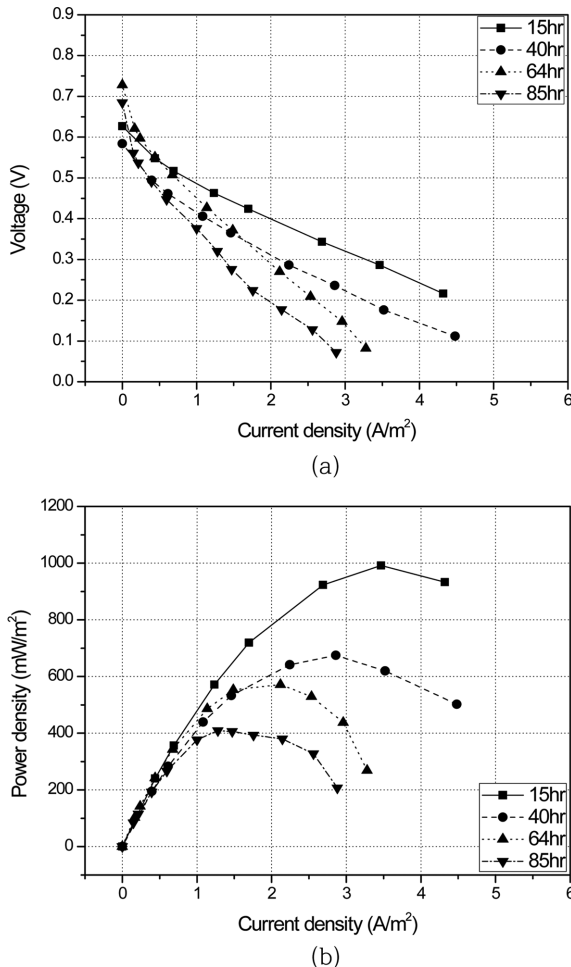


Fig. 5. Stability of microbial fuel cells using sPAES membrane MEA. (a) I-V curves, (b) I-P curves.

보였다. Gore MEA가 약간 높은 성능 값을 보이나 실험 오차 범위 (<5%)안에 들어 거의 같다고 할 수 있다. 저가의 탄화수소막으로 제조한 sPAES MEA가 성능으로 봤을 때 미생물 연료전지에 적용하여도 됨을 확인하였다.

sPAES 막 MEA는 구동 시작 후 15시간에 출력 밀도가 991 mW/m^2 이었으나 시간이 지나면서 계속 감소해 85시간에는 400 mW/m^2 으로 초기 성능의 40%로 감소했다(Fig. 5(b)). 이와 같은 성능 감소는 OCV 감소나 전극 활성 감소보다는 저전류~중간전류밀도에서 I-V곡선의 기울기가 급해져서 즉 전해질막의 저항 및 전극과 막의 접촉 저항 증가에 의한 원인이 큰 것으로 보인다(Fig. 5). sPAES 막 패지 분포 중의 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ 이온 등에 의해 이온 교환되어 막 저항이 커지고[4,10], anode가 액상 연료와 접하는 조건에서 전극 물질인 Pt/C입자가 막과 분리되어 접촉 저항이 커져 성능이 감소한 것으로 판단된다.

폴리 이미드 지지체로 sPAES막을 강화시킨 MEA로 MFC를 장시간 구동하면서 성능을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 72시간 성능 측정 후 MEA는 그대로 두고 배양액을 교체하였다. 비강화 MEA는 70시간 경과하는 동안 성능이 60% 감소하였으나, 강화막 MEA는 72시간 경과하는 동안 $1,012 \text{ mW/m}^2$ 에서 913 mW/m^2 로 성능이 10% 감소하였고 174시간에 896 mW/m^2 로 11.5%감소해 강화막 MEA가 성능 감소가 작음을 나타냈다. 강화막과 비강화막을 비교했을 때 두 막이 모두 불순물에 의해 오염된 것은 같으므로 막

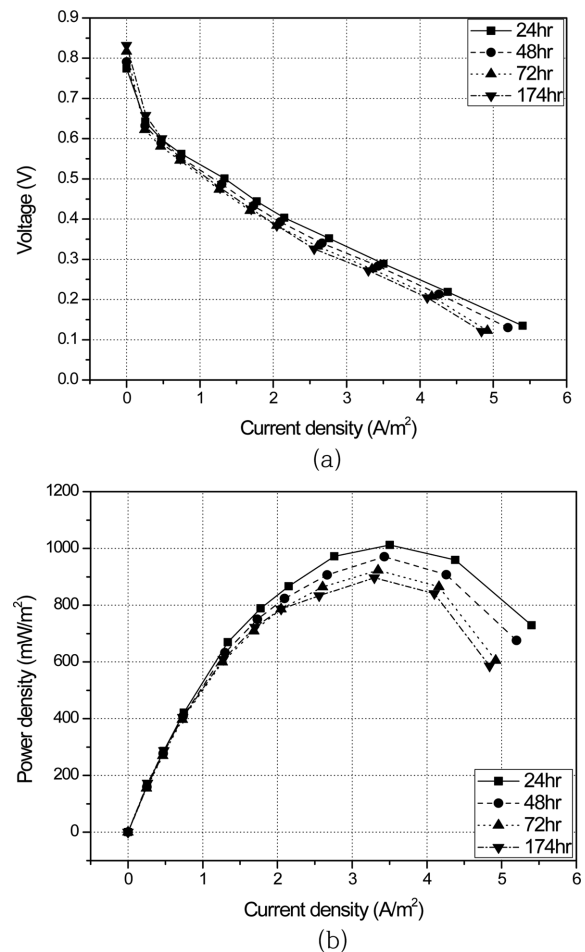


Fig. 6. Stability of microbial fuel cells using reinforced sPAES membrane MEA. (a) I-V curves, (b) I-P curves.

오염에 의해 성능이 감소하는 정도는 크지 않다고 본다. 비강화막의 물리적인 안정성이 약해서 성능 감소가 컸고 강화막은 물리적 안정성이 높아 성능 감소가 작았다고 본다[11].

3-3. 미생물 연료전지의 구동 조건에 따른 성능

셀의 온도를 변화시키면서 미생물 연료전지의 성능을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 온도가 30°C 에서 45°C 까지 상승하면서 성능이 증가 하다 50°C 에서는 감소하였다. 미생물이 증식하는 최적의 온도와 미생물의 효소 활성이 최고인 온도가 45°C 이고, 45°C 이상의 온도에서는 미생물의 증식과 활성이 약해지기 때문이라고 본다. 고분자전해질 연료전지는 보통 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 에서 구동하는데 미생물 연료전지는 이 보다 약 20°C 낮은 온도에서 최고 성능을 나타냈다.

배양액 순환속도를 20 ml/min 에서 60 ml/min 까지 증가시키면서 미생물연료전지를 구동해 그 성능을 비교하였다(Fig. 8). 20 ml/min 에서 50 ml/min 까지 순환속도가 증가하면 성능이 증가해 최고 $1,100 \text{ mW/m}^2$ 를 달성하였으나 50 ml/min 에서는 더 이상 증가하지 않고 감소하였다. I-V 곡선을 보면 20 ml/min 에서 50 ml/min 로 순환속도가 증가할 때 물질 전달이 잘 되어 같은 전류 밀도에서 물질전달 과전압이 작은 것을 확인할 수 있다. 그러나 60 ml/min 이상에서는 유속이 너무 높아 미생물이 카본펠트에 부착하지 못하고 불안정해 전기화학적 활성이 감소하는 것으로 판단된다.

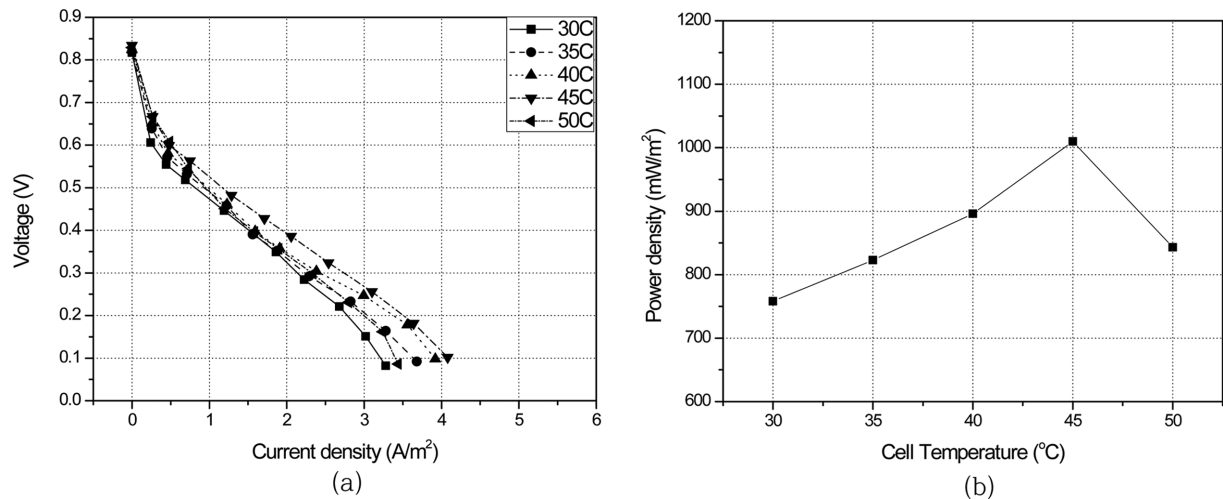


Fig. 7. Effect of cell temperature on the performance of microbial fuel cells. (a) I-V curves, (b) Power density vs cell temperature.

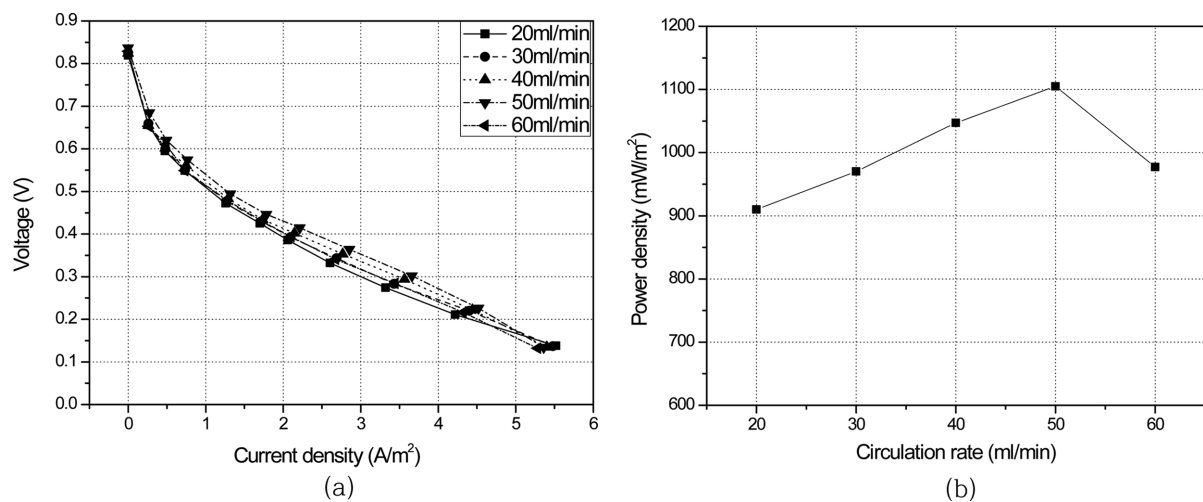


Fig. 8. Effect of microbial solution circulation rate on the performance of microbial fuel cells. (a) I-V curves, (b) Power density vs circulation rate.

4. 결 론

돼지 분뇨를 배양해 미생물 연료전지를 구동한 실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

미생물연료전지를 구동한 후 전기 생산에 관여했다고 생각되는 균 4종을 분리했는데, 이 중에서 *Bacillus aryabhatai*와 *Ochrobactrum psudintermedium* 2종은 미생물연료전지에 적용한 예가 아직 보고되지 않았다.

불소계막의 Gore MEA와 탄화수소 계 sPAES막 MEA로 구동한 미생물 연료전지에서 sPAES막 MEA가 Gore MEA보다 빠르게 OCV가 상승해 일정한 값에 도달하였고 OCV도 약 50 mV 높았으며, 출력밀도는 약 1,000 mW/m²으로 두 MEA가 거의 비슷하였다.

sPAES막 MEA는 구동 시작 후 출력 밀도가 계속 감소해 85시간에는 초기 성능의 40%로 감소했다. sPAES막 지지체를 넣은 강화막을 사용했을 때는 내구성이 향상되어 174시간 경과 후에도 초기 성능의 88.5%가 유지되었다.

미생물 연료전지 셀의 온도가 30 °C에서 45 °C까지 상승하면서 성능이 증가하다 50 °C에서는 감소하였으며, 배양액 순환속도 50 ml/min에서 최고의 출력 밀도를 나타냈다. 돼지 분뇨와 sPAES

막을 이용한 MFC를 최적 조건에서 구동했을 때 1,100 mW/m²의 최고 성능을 얻었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials (WPM, 10037748) Program의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Nester, E. W., Anderson, D. G., Roberts, C. E. and Nerster, M. T., *Microbiology: A Human Perspective*, 7th ed., McGraw-Hill, New York(2011).
2. Environmental Statistics Yearbook Vol. 25, the Ministry of Environment(2012).
3. Grzebyk, M., Pozniak, G., "Microbial Fuel Cells (MFCs) with Interpolymer Cation Exchange Membranes," *Separation and Purification Technology*, **41**, 321-328(2005).
4. Kim, Y. S., Chu, C. H., Jeong, J. J., Ahn, M. W., Na, I. C., Lee, J. H. and Park, K. P., "Characteristics of Microbial Fuel Cells Using

- Livestock Waste and Degradation of MEA,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(2), 175-181(2014).
5. Morrisa, J. M., Jin, S., Crimid, B. and Prudend, A., “Microbial Fuel Cell in Enhancing Anaerobic Biodegradation of Diesel,” *Chemical Engineering Journal*, **146**, 161-167(2009).
 6. Nandy, A., *et al.*, “Utilization of Proteinaceous Materials for Power Generation in a Mediatorless Microbial Fuel Cell by a New Electrogenix Bacteria *Lysinibacillus sphaericus* VA5,” *Enzyme and Microbial Technology*, **53**, 339-344(2013).
 7. Du, Z., Li, H. and Gu, T., “A State of the Art Review on Microbial Fuel Cells: A Promising Technology for Wastewater Treatment and Bioenergy,” *Biotechnology Advances*, **25**, 464-482(2007).
 8. Jeong, J. J., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Na, I. C., Lee, H. and Park, K. P., “Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 556-560(2013).
 9. Min, B. K., Kim, J. R., Oh, S. E., Regan, J. M. and Logan, B. E., “Electricity Generation from Swine Wastewater Using Microbial Fuel Cells,” *Water Research*, **39**, 4961-4968(2005).
 10. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., “Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
 11. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., “Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).