평판형 외기환원전극 미생물연료전지에서 반응기 폭과 수리학적 체류시간이 유기물과 질소 동시 제거에 미치는 영향

Effect of Reactor Width and HRT on Simultaneous Removal of Organic Compounds and Nitrogen in Flat-Type Air-Cathode Microbial Fuel Cell

박영현 · 유재철 · Evy Widyaningsih · 이태호^{*}

Younghyun Park · Jaechul Yu · Evy Widyaningsih · Taeho Lee^{*}

부산대학교 사회환경시스템공학과

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

(Received January 14, 2019; Revised February 8, 2019; Accepted February 11, 2019)

Abstract : A single-chamber microbial fuel cell (MFC) is a promising technology for cost-effective wastewater treatment because it can remove organics and nitrogen simultaneously without aeration and external carbon source. This study evaluated organics and nitrogen removal and electricity production using flat-type air-cathode MFCs with three widths of anode chamber at various hydraulic retention times (HRTs). A shorter width and a longer HRT showed higher dissolved oxygen concentration. For optimum nitrification, the widths of 4 mm, 8 mm and 16 mm required HRTs of >2 h, >6 h and 8 h, respectively. The width of 8 mm (cathode specific surface area of 250 m²/m³ as design factor) showed highest total nitrogen removal efficiency (94%). Removal efficiencies of organics were more than 80% at all conditions. Voltage generation occurred (16 mm > 8 mm > 4 mm) at HRT of 2 h. According to the change of design and HRT conditions, a flat-type air-cathode MFC can be developed as a versatile technology for organics and nitrogen removal and electricity production.

Key Words : Microbial Fuel Cell, Air-Cathode, Simultaneous Removal of Organics and Nitrogen, Width of Anode Chamber, Hydraulic Retention Time

요약 : 일실형 미생물연료전지(MFC)는 폭기 및 외부탄소원 비용 없이 유기물과 질소를 동시에 제거할 수 있기 때문에 경제적인 하·폐수처리공정으로 발전할 수 있는 유망한 기술이다. 본 연구에서는 평판형 외기환원전극 MFC의 최적 구조를 평가하기 위하여 3가지 조건의 산화전극부 폭을 선정하였고, 다양한 수리학적체류시간(HRT) 조건에서 유기물 및 질소제거율과 전기 생산량을 평가하였다. 산화전극부 용존산소 농도는 폭이 좁을수록, HRT가 길수록 더 높았다. 최적의 질산화 반응을 위한 HRT는 산화전극부 폭 4 mm는 2시간 이상, 8 mm는 6시간 이상, 16 mm는 8시간이었다. 총질소제거율은 폭 8 mm가 가장 우수했으며(94%), 설계인자인 환원전극 비표면적은 250 m²/m³이었다. 유기물제거율은 모든 조건에서 80% 이상을 나타냈다. 전압은 HRT 2시간에서만 발생하였고, 폭 16 mm, 8 mm, 4 mm 순으로 높게 나타났다. 평판형 외기환원전극 MFC는 구조 및 HRT 조건 변화에 따라, 유기물 및 질소 제거와 전기 생산 등이 가능한 범용성 있는 기술로 발전할 수 있다.

주제어 : 미생물연료전지, 외기환원전극, 유기물 및 질소 동시제거, 산화전극부 폭, 수리학적 체류시간

1. 서론

최근 영양염류에 대한 규제가 강화됨에 따라 경제적인 질소 제거에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 하·폐수처리장은 전통적인 질산화 및 탈질 공법으로 질소를 제거하고 있다. 질산화(nitrification) 반응은 호기성 조건 하에서 암모니아성 질소가 암모니아산화균(ammonia-oxidizing bacteria, AOB)에 의해 아질산성 질소로 산화되는 과정과(nitritation), 아질산성 질소가 아질산산화균(nitrite-oxidizing bacteria, NOB)에 의해 질산성 질소로 산화되는 과정으로(nitrataion) 구성된다. 탈질(denitrification)은 질산성 질소가 무산소 조건에서 종속영양탈질균에 의해 질소 가스로 환원되는 반응을 일컫는다. 하지만 질산화 및 탈질 공정은 폭기 및 외부탄소원에 많은 비용이 소모된다고 알려져 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 단축질소 제거 공법인 부분

질산화 및 아나모스(anaerobic ammonium oxidation, anammox)가 주목받고 있다. 부분 질산화는 암모니아성 질소를 아질산성 질소까지 부분적으로만 산화시키기 때문에 50~60%의 폭기 비용을 절감할 수 있다.¹⁾ 아나모스는 암모니아성 질소와 아질산성 질소를 질소 가스로 전환시키는 독립영양탈질 반응이기 때문에 외부탄소원 비용을 100% 절감 가능하다. 최근에 부분 질산화 및 아나모스 공정을 하·폐수처리장 주공정계열에 적용하는 연구가 진행되고 있지만, 낮은 기질(암모니아성 질소) 농도와 온도를 극복해야 한다는 문제점이 있다.²⁾

미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)는 하·폐수 내의 유기물로부터 전기를 생산하는 장치임과 동시에,^{3,4)} 반응기 구조와 전극 재료, 미생물 군집 등에 따라 질소 제거에도 활용될 수 있다고 알려져 있다.⁵⁾ 외기환원전극(air-cathode)을 이용한 일실형(single-chamber) MFC는 질산화와 탈질

^{*} Corresponding author E-mail: leeth55@pusan.ac.kr Tel: 051-510-2465 Fax: 051-514-9574

반응을 동시에 유도할 수 있다고 보고되었다.^{6,7)} 외기환원 전극을 통해 공기 중으로부터 투과된 산소를 질산화균이 사용하고, 산화전극부의 혐기성 영역에서 성장한 탈질균이 최종적으로 질소를 제거하는 원리를 이용한다. 이 과정에서 종속영양탈질균 뿐만 아니라 아나모스 등 독립영양탈질균이나 생물전기화학적탈질균 등도 탈질에 관여할 수 있다.⁸⁾ 일실형 MFC 기반의 질소 제거는 폭기 및 외부탄소원 비용이 불필요하고, 낮은 기질 농도 및 온도에서도 운전 가능하기 때문에, 부분 질산화 및 아나모스보다 더욱 경제적이고 범용성이 높은 공정으로 발전 가능하다. Zhang 등⁹⁾은 생물막 환원전극을 적용한 일실형 MFC로 유기물을 85% 이상, 질소를 90% 이상 제거했다고 보고하였다. 뿐만 아니라 Yang 등¹⁰⁾은 *Thauera* 탈질균을 식종한 일실형 MFC를 이용하여 유기물과 암모니아, 총질소를 각각 90%, 98%, 95% 제거하였다고 보고하였다. Park 등¹¹⁾은 평판형 구조의 외기 환원전극 MFC를 이용하면 2시간 이내의 빠른 수리학적체류시간(hydraulic retention time, HRT)에서 유기물과 질소를 동시에 제거할 수 있다고 보고하였다. 또한 평판형 MFC는 질소 제거에 관여하는 미생물을 따로 식종할 필요 없이, 활성슬러지 등 복합 미생물을 식종해도 질산화균과 탈질균이 자발적으로 성장하는 것이 확인되었다.¹¹⁾ 이를 하·폐수처리장에 적용하기 위해서는 유기물과 질소 제거에 최적화된 구조와 HRT를 선정하는 연구가 반드시 수행될 필요가 있다.

본 연구에서는 산화전극부(anode chamber) 폭이 다른 3가지 형태의 평판형 MFC를 이용하여, 하수수준의 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD) 200 mg-COD/L과 총질소 50 mg-N/L로 제조한 합성폐수를 대상으로, HRT에 따른 유기물과 질소제거율, 전기 생산량 등을 평가하였다. 이를 통하여 하수처리에 적용할 수 있는 최적의 평판형 MFC 구조와 운전 HRT 조건 등을 도출하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. MFC 구조

본 연구의 평판형 MFC는 외기환원전극과 분리막(separator), 산화전극(anode) 순으로 배열된 SEA (separator electrode assembly) 2개가 서로 마주보는 형태로 구성되었고(Fig. 1), 그 사이에 배플(baffle)을 설치하여 원활한 유체의 흐름을 유도하였다.¹²⁾ 산화전극은 흑연펠트(graphite felt)로, 환원전극은 탄소천(carbon cloth, E-Tek, BASF Fuel Cell, Inc., USA)으로 각각 제작되었으며, 면적은 300 cm² (15 cm × 20 cm)이었다. 외기환원전극 제작을 위하여, 탄소천이 용액과 접하는 면은 0.5 mg/cm²의 백금 촉매 처리를 하였고, 공기와 접하는 면은 누수 방지를 위하여 PTFE (polytetrafluoroethylene) 처리를 하였다.¹³⁾ 분리막은 폴리프로필렌(polypropylene) 재질의 부직포(Korea Non-Woven Tech. Co, Ltd., Korea)로 제작되었다.¹⁴⁾ 산화전극과 환원전극은 티타늄 도선을 통해 1000 Ω의 외부저항으로 연결되었다. 산화전극부의 폭 조건은 각

Fig. 1. Schematic diagram of an air-cathode microbial fuel cell.

각 4 mm (MFC-4), 8 mm (MFC-8), 16 mm (MFC-16)이었고(Fig. 1), 이때의 부피는 각각 120 mL, 240 mL, 480 mL, 환원전극 비표면적(cathode specific surface area)은 각각 500 m²/m³, 250 m²/m³, 125 m²/m³이었다. 각 조건별로 2개의 MFC를 제작하였다.

2.2. MFC 운전

식중에 앞서 산화전극부 폭에 따른 산화전극부의 용존산소(dissolved oxygen, DO) 농도를 평가하기 위하여, MFC를 무생물 조건에서 HRT 2시간, 6시간, 8시간으로 각각 운전하였다. 이때 DO 농도 변화는 유입수와 유출수 결과의 차이로 구하였으며, 유입수의 DO가 0.05 mg/L 미만이 되도록 유지해주었다. 분석은 각 HRT 조건별로 5회씩 수행되었다.

합성폐수의 유기물 및 질소 농도는 하수 수준인 COD 200 mg-COD/L 및 총질소 50 mg-N/L로 선정하였으며, 모든 조건의 MFC가 상온(15~25℃)에서 연속흐름식으로 운전되었다. 식종원은 부산시 수영하수처리장에서 확보된 활성슬러지를 사용하였다. 식종 방법은 활성슬러지를 KH₂PO₄ 50 mM에서 3회 세척한 후, 합성폐수와 혼합하여 고형물 농도 500 mg/L로 만들고 MFC의 산화전극부에 주입하였다. 합성폐수는 하수와 유사한 조건의 유기물(200 mg-COD/L) 및 암모니아성 질소(50 mg-N/L) 농도로 제작되었다. 조성은 다음과 같았다; C₆H₁₂O₆ 0.188 g/L, (NH₄)₂SO₄ 0.236 g/L, NaHCO₃ 0.12 g/L, KH₂PO₄ 0.07 g/L, CaCl₂ · 2H₂O 0.0175 g/L, MgSO₄ · 7H₂O 0.0125 g/L, FeSO₄ · 7H₂O 0.009 g/L, EDTA 0.006 g/L, 합성폐수는 DO 농도 0.05 mg/L 미만이 될 때까지 질소 가스를 주입한 후에 사용했다. 초기 한 달 동안 12시간의 HRT에서 MFC를 순응시키고, 8시간 조건에서 20일, 6시간 조건에서 110일, 2시간 조건에서 16일 동안 운전하였다.

2.3. 분석 방법

모든 조건에서 수질 분석 및 전기화학적 분석이 수행되었다. 시료는 실린지 필터(0.22 μm)를 이용하여 여과한 후에 분석하였다. COD와 암모니아성 질소는 수질공정오염시험법에 근거하여 각 분석용 키트(Humas Co. Ltd., Korea)를 이용하여 측정하였고, 질산성 질소와 아질산성 질소는 Ion Chromatography (DX-300, DIONEX, Sunnyvale, USA)를 이용하여 측정하였다. DO는 DO meter (YSI 550A, YSI Incorporated, USA)로 분석하였다. 전압(V)은 data-acquisition system (Model 7700, Keithley Instruments Inc., USA)을 이용하여 분석하였고, 전류(I)는 식 (1)을 통하여 산출하였다.

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

여기서 R 은 외부저항(Ω)이다. 각 조건별 유기물 물질수지를 분석하기 위하여, 질소 제거와 전기 생산에 사용된 COD 비율을 각각 산출하였다. 질소 제거에 사용된 COD 비율(C_N)은 모든 암모니아성 질소가 질산화 및 종속영양탈질에 의해 제거되었다고 가정하고, 화학양론적 비율인 2.86 kg-COD/kg-N을 통해 산출되었다.⁹⁾ 전기 생산에 사용된 COD 비율(C_C)은 식 (2)를 통해 산출되었다.¹¹⁾

$$C_C = \frac{8 \times I}{F \times Q \times COD} \times 100 \quad (2)$$

여기서 8은 COD 전환 상수이고, F 는 Faraday 상수(96,500 C/mol e^-), Q 는 유량(L/s), COD 는 COD 농도(g/L)이다. 잔류 COD 비율(C_R)은 유출 COD 농도로, 알 수 없는 COD 비율(C_U)은 유입 COD와 C_N , C_C , C_R 의 차이로 각각 산출되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화전극부 DO 평가

무생물 조건에서 DO 농도를 0.05 mg/L 미만으로 조절한 유입수를 MFC에 주입시키자, 모든 HRT 조건에서 MFC-4, MFC-8, MFC-16 순으로 DO가 높게 나타났다(Fig. 2). HRT 8시간에서 MFC-4는 4.3 ± 0.2 mg/L, MFC-8은 4.2 ± 0.4 mg/L, MFC-16은 4.1 ± 0.2 mg/L이었고, HRT 6시간에서 MFC-4는 4.0 ± 0.5 mg/L, MFC-8은 3.6 ± 0.3 mg/L, MFC-16은 3.5 ± 0.3 mg/L이었으며, HRT 2시간에서 MFC-4는 3.1 ± 0.3 mg/L, MFC-8은 3.0 ± 0.3 mg/L, MFC-16은 2.8 ± 0.3 mg/L이었다. 한편 투과된 산소의 총량은 MFC-4는 HRT 8시간에서 0.52 mg, 6시간에서 0.48 mg, 2시간에서 0.37 mg으로, MFC-8은 HRT 8시간에서 1.01 mg, 6시간에서 0.86 mg, 2시간에서 0.72 mg으로, MFC-16은 HRT 8시간에서 1.97 mg, 6시간에서 1.68 mg, 2시간에서 1.34 mg으로 나타났으며, 폭이 넓을수록, HRT가 길수록 더 높았다.

Fig. 2. DO concentrations in the air-cathode MFCs under the abiotic condition.

3.2. 질소 제거

암모니아성 질소의 제거는 HRT가 길수록, 산화전극부 폭이 좁을수록 잘되는 경향을 보였다(Fig. 3). 또한 아질산성 질소는 모든 조건에서 검출되지 않았기 때문에 완전한 질산화 반응이 일어난 것으로 판단된다. 질산화 반응이 앞서 분석한 DO 농도 경향과는 정확히 일치하지 않았는데, 이는 투과된 산소가 호기성 유기물 제거 등 다른 기작에도 사용되었기 때문으로 추측된다.¹⁵⁾ MFC-4는 HRT와 무관하게 90% 이상의 암모니아성 질소가 제거되었다. MFC-8은 HRT 8시간 및 6시간에서는 90% 이상의 암모니아성 질소가 제거되었지만, HRT 2시간에서는 18.2 mg-N/L가 잔류하였다. MFC-16은 HRT 8시간에서 6.2 mg-N/L, 6시간에서 21.2~28.8 mg-N/L, 2시간에서 38.2 mg-N/L의 암모니아성 질소가 잔류하였다. 따라서 산화전극부 폭 4 mm(환원전극 비표면적 500 m^2/m^3)는 HRT 2시간 이상에서, 폭 8 mm (250 m^2/m^3)는 HRT 6시간 이상에서, 폭 16 mm (125 m^2/m^3)는 HRT 8시간에서 안정적인 질산화 반응을 유도할 수 있었다. 이는 24시간 만에 90% 이상의 암모니아성 질소가 산화되었던 이전 연구보다 더 빠른 결과이다.¹²⁾ 이때의 전극 면적(300 $\text{cm}^2 \times 2$) 및 산화전극부 폭(5 mm), 환원전극 비표면적은(400 m^2/m^3) 본 연구와 유사했지만, 회분식으로 운전되었다는 점이 달랐으며, 따라서 연속흐름식 운전이 빠른 질산화 반응에 더 유리하다고 사료된다.

질산성 질소 또한 HRT 및 산화전극부 폭에 큰 영향을 받았으며, 특히 HRT 6시간 조건에서는 운전 시간에도 영향을 받았다(Fig. 3). HRT 8시간에서 질산성 질소가 폭 조건과 무관하게 대부분 제거되었지만(<5 mg-N/L), HRT 6시간에서는 폭이 넓을수록 덜 축적되었고, 운전 시간이 지날수록 질산성 질소 농도가 감소하였다. MFC-4는 초기 20일 동안 37.2 ± 2.9 mg-N/L, 55~80일 동안 29.8 ± 8.9 mg-N/L, 100~110일 동안 16.2 mg-N/L를 나타냈고, MFC-8은 각각 25.2 ± 3.7 mg-N/L, 13.2 ± 7.7 mg-N/L, 6.8 ± 4.2 mg-N/L를 나타냈으며, MFC-16은 모든 기간에서 5 mg-N/L 미만을 나

Fig. 3. Concentrations of ammonium and nitrate in MFC-4 (a), MFC-8 (b), and MFC-16 (c).

타냈다. HRT 2시간에서도 유사한 경향을 나타냈으며, MFC-4는 20.9 ± 3.9 mg-N/L, MFC-8은 12.1 ± 6.7 mg-N/L, MFC-16은 5.5 ± 2.8 mg-N/L의 질산성 질소가 축적되었다. 질산성 질소의 축적으로 인해 총질소 농도는 암모니아성 질소와 서로 다른 경향을 나타냈는데, 질산화 반응이 가장 잘 일어났던 MFC-4보다(90%) MFC-8의 총질소제거율이(94%) 더 우수하였다. 좁은 폭이 외기환원전극으로부터 산화전극부까지의 산소 전달에 유리하게 작용하여 질산화 반응은 잘 일어난 반면, 혐기성 반응인 중속영양탈질 반응에는 부정적인 영향을 미친 것으로 판단된다. 적절한 폭 조건(본 연

Table 1. Average total nitrogen removal efficiencies and rates at each condition

Condition	HRT (h)	Flow rate (L/d)	Total nitrogen removal efficiency (%)	Total nitrogen removal rate (kg-N/m ³ /d)
MFC-4	8	0.36	90	0.14
	6	0.48	59	0.13
	2	1.44	48	0.30
MFC-8	8	0.72	94	0.15
	6	0.96	77	0.17
	2	2.88	43	0.27
MFC-16	8	1.44	87	0.14
	6	1.92	55	0.12
	2	5.76	17	0.11

구에서는 8 mm)이 질산화와 중속영양탈질 반응의 균형을 맞출 수 있으며, 전극 크기와 반응기 부피에 따라 산화전극부의 최적 폭이 달라질 수 있기 때문에, 위의 인자를 모두 고려한 환원전극 비표면적(본 연구에서는 250 m²/m³)을 설계인자로 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다. 실제로 전기 생산을 목적으로 하는 MFC는 환원전극 비표면적을 스케일 업 인자로 사용한다고 알려져 있다.¹⁶⁾

한편 총질소제거속도는 MFC-4의 HRT 8시간이 0.14 kg-N/m³/d, 6시간이 0.13 kg-N/m³/d, 2시간이 0.30 kg-N/m³/d을 나타냈고, MFC-8의 HRT 8시간이 0.15 kg-N/m³/d, 6시간이 0.17 kg-N/m³/d, 2시간이 0.27 kg-N/m³/d을 나타냈으며, MFC-16의 HRT 8시간이 0.14 kg-N/m³/d, 6시간이 0.12 kg-N/m³/d, 2시간이 0.11 kg-N/m³/d을 나타냈다(Table 1). MFC-16의 HRT 2시간 조건은 질산화 반응의 억제로 인해 총질소제거율이 낮아서(17%), HRT 6시간과 유사한 총질소제거속도를 보였다. 각 반응기의 HRT에 따른 유량은 MFC-4는 HRT 8시간이 0.36 L/d, 6시간이 0.48 L/d, 2시간이 1.44 L/d이었고, MFC-8은 HRT 8시간이 0.72 L/d, 6시간이 0.96 L/d, 2시간이 2.88 L/d이었으며, MFC-16은 HRT 8시간이 1.44 L/d, 6시간이 1.92 L/d, 2시간이 5.76 L/d이었다(Table 1). 모든 반응기 조건에서 유량과 총질소제거속도는 어떤 상관관계도 나타내지 않았고($R^2 = 0.004$), 유량과 총질소제거율은 음의 상관관계를 나타냈다($R^2 = 0.683$). 하지만 동일한 유량이라고 해서 총질소제거속도 및 총질소제거율이 서로 유사한 값을 보이진 않았다. 예를 들어, 동일 유량 1.44 L/d에서, MFC-4의 2시간 조건은 총질소제거율이 48%, 총질소제거속도가 0.30 kg-N/m³/d을 나타냈지만, MFC-16의 8시간 조건은 총질소제거율이 87%, 총질소제거속도가 0.14 kg-N/m³/d로 완전히 다르게 나타났다.

3.3. 유기물 제거 및 전기 생산

유기물은 모든 산화전극부 폭 및 HRT 조건에서 80% 이상 제거되었다(Fig. 4). HRT 8시간에서의 COD 제거율은 MFC-4가 $91.7 \pm 2.7\%$, MFC-8은 $93.4 \pm 2.9\%$, MFC-16은 91.9

Fig. 4. Influent and effluent COD concentrations (a), COD removal efficiencies (b), and COD removal rates (c) in this study.

$\pm 2.0\%$ 이었고(Fig. 4(b)), 이때의 COD 제거속도는 MFC-4가 0.55 ± 0.05 kg-COD/m³/d, MFC-8은 0.56 ± 0.05 kg-COD/m³/d, MFC-16은 0.55 ± 0.04 kg-COD/m³/d로 산화전극부 폭과는 무관하게 유사한 값을 나타냈다(Fig. 4(c)). HRT 6시간도 비슷한 경향을 나타냈다. COD 제거율은 MFC-4가 $91.9 \pm 3.1\%$, MFC-8이 $90.0 \pm 4.4\%$, MFC-16이 $88.8 \pm 4.2\%$ 이었고, COD 제거속도는 MFC-4가 0.73 ± 0.11 kg-COD/m³/d, MFC-8은 0.73 ± 0.11 kg-COD/m³/d, MFC-16은 0.72 ± 0.12 kg-COD/m³/d이었다. 하지만 HRT 2시간 조건은 MFC-4와 MFC-8의 COD 제거율 및 제거속도가 유사하게 나타난 반면(MFC-4:

Fig. 5. Average voltage generation according to HRT (a) and variation of voltage generation at HRT of 2 h (b).

$89.2 \pm 6.1\%$, 2.25 ± 0.14 kg-COD/m³/d; MFC-8: $89.3 \pm 3.6\%$, 2.26 ± 0.11 kg-COD/m³/d), MFC-16은 더 낮게 나타났다($81.1 \pm 7.5\%$, 2.06 ± 0.17 kg-COD/m³/d). 따라서 빠른 HRT 조건에서는(2시간) 산화전극부의 좁은 폭(<8 mm)이나 높은 환원전극 비표면적(>250 m²/m³)이 유기물 제거에 더 유리하다고 사료된다.

전압은 HRT 2시간 조건에서만 발생하였으며, 산화전극부 폭이 넓을수록 더 높은 값을 나타냈다(Fig. 5). MFC-4는 0.118 ± 0.07 V, MFC-8은 0.181 ± 0.108 V, MFC-16은 0.466 ± 0.152 V의 전압이 발생하였다. 이와 유사하게, 이전 연구에서도 HRT 2시간 이하에서 안정적인 전압이 발생되었다.¹⁷⁾ 본 연구에서 사용된 MFC는 산소가 쉽게 투과되는 구조이기 때문에, 혐기성 전기생산균의 활성이 억제될 수 있다. 실제로 질산화 반응이 잘 일어날수록 낮은 전기 생산량을 나타냈다. 반면, 산화전극부를 혐기성 조건으로 유지할 수 있는 이실형 MFC에서는 전기 생산이 총질소제거율을 증가시킬 수 있었다. Wu 등¹⁸⁾은 electroconductivity aerated membrane을 이용하여 환원전극부를 호기성 영역과 혐기성 영역으로 나눠도록 유도하고, 산화전극부는 완전한 혐기성 영역으로 운전하였다. 그 결과, 전기가 발생한 조건(전류 밀도 4.1 ± 0.1 A/m²)이 열린회로(open circuit) 조건보다 암모니아성 질

Table 2. COD balance at each condition

Condition	HRT (h)	Percentage of influent COD (%)			
		C _N ⁽¹⁾	C _C ⁽²⁾	C _R ⁽³⁾	C _U ⁽⁴⁾
MFC-4	8	67.0	0	8.3	24.7
	6	41.5	0	7.2	51.3
	2	34.3	0.3	10.7	54.7
MFC-8	8	70.4	0	6.5	23.1
	6	54.7	0	8.4	36.9
	2	30.7	0.4	10.6	58.3
MFC-16	8	65.1	0	8.0	26.9
	6	39.1	0	7.1	53.8
	2	12.2	1.1	17.3	69.5

⁽¹⁾ COD used for nitrogen removal (see the 2,3 analysis methods)⁽²⁾ COD used for current generation (see the 2,3 analysis methods)⁽³⁾ Remain COD⁽⁴⁾ Unknown COD

소 및 총질소제거율이 각각 9.5%, 19.8% 높게 나타났다. 하지만 COD 제거속도는 0.39 kg-COD/m³/d로 본 연구보다 (0.55~2.26 kg-COD/m³/d) 낮게 나타났다.

이와는 다른 관점에서, 빠른 HRT 조건에서 유기물만 제거하고 암모니아성 질소를 잔류시킨다면, 후단부의 단축질소 제거와 연계하여 A-B 공정으로 활용할 수도 있다. 예를 들어, MFC-16의 구조를 이용하여 2시간 이내의 HRT에서 운전한다면, 80% 이상의 유기물을 제거하면서 약 40 mg-N/L의 암모니아성 질소를 잔류시킬 수 있다. 이를 후단의 독립 영양탈질 공정(부분 질산화 및 아나모क्स)과 연계시켜 새로운 하수처리공법으로 발전시킬 수 있다.

3.4. 유기물 물질수지

각 운전조건에서 유기물의 물질수지를 계산해 보면, 질소 제거와 전기 생산에 사용된 유기물의 비율은 산화전극부 폭과 HRT 조건에 따라 결정됨을 알 수 있었다(Table 2). HRT 8시간에서는 모든 폭 조건에서 65% 이상의 유기물이 질소 제거에 사용되었고, HRT 6시간에서는 MFC-8 (54.7%), MFC-4 (41.5%), MFC-16 (39.1%) 순으로, HRT 2시간에서는 MFC-4 (34.3%), MFC-8 (30.7%), MFC-16 (12.2%) 순으로 사용되었다. 또한 HRT가 빠를수록 알 수 없는 경로에 사용된 유기물의 비율이 증가하였는데, 대부분 호기성 유기물 분해균에 의해 제거된 것으로 추측된다. 전기 생산에 사용된 유기물의 비율은 1% 이하였다. 따라서 MFC에서 일어날 수 있는 또 다른 질소 제거 기작인 생물전기화학적 탈질이 본 연구에 미친 영향은 적을 것으로 사료된다. 이를 위해서는 전기 생산에 최적화된 조건(더 빠른 HRT 또는 낮은 외부저항)에서 추가적인 연구를 수행할 필요가 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 3가지 조건의 산화전극부 폭(4 mm, 8 mm,

16 mm)을 적용한 평판형 외기환원전극 MFC를 이용하여 HRT에 따른 질소 및 유기물제거율과 전기 생산량 등을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화전극부 DO 농도는 폭이 좁을수록, HRT가 길수록 높았다. 안정적인 질산화 반응을 유도하기 위한 HRT 조건은, 산화전극부 폭 4 mm (환원전극 비표면적 500 m²/m³)에서는 2시간 이상, 폭 8 mm (250 m²/m³)에서는 6시간 이상, 폭 16 mm (125 m²/m³)에서는 8시간이었다.

2) 총질소 농도를 고려한다면, 중간 조건의 산화전극부 폭 (8 mm)의 총질소제거율이 가장 우수하였으며(94%), 이때의 환원전극 비표면적인 250 m²/m³을 스케일 업을 위한 설계인자로 고려할 수 있다.

3) 유기물은 모든 조건에서 80% 이상 제거되었는데, HRT가 길수록 종속영양탈질에 더 많이 소모되는 것으로 추측된다. 전압은 HRT 2시간 조건에서만 발생하였으며, 산화전극부 폭이 넓을수록 더 높은 값을 나타냈다.

4) 본 연구의 MFC는 산화전극부 폭 및 HRT 조건 변화에 따라, 질소 제거와 유기물 제거, 전기 생산 등이 가능하므로, 범용성 있는 하수처리공정으로 발전시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

KSEE

References

- Chen, C., Sun, F., Zhang, H., Wang, J., Shen, Y. and Liang, X., "Evaluation of COD effect on anammox process and microbial communities in the anaerobic baffled reactor (ABR)," *Bioresour. Technol.*, **216**, 571~578(2016).
- Ali, M. and Okabe, S., "Anammox-based technologies for nitrogen removal: advances in process start-up and remaining issues," *Chemosphere*, **141**, 144~153(2015).
- Jung, S., "Practical implementation of microbial fuel cells for bioelectrochemical wastewater treatment," *J. Korean Soc. Urban Environ.*, **13**(2), 93~100(2013).
- Kim, I. S., Chae, K. J., Choi, M. J. and Verstraete, W., "Microbial fuel cells: recent advances, bacterial communities and application beyond electricity generation," *Environ. Eng. Res.*, **13**(2), 51~65(2008).
- Virdis, B., Rabaey, K., Yuan, Z. and Keller, J., "Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal," *Water Res.*, **42**, 3013~3024(2008).
- Yan, H., Saito, T. and Regan, J. M., "Nitrogen removal in a single-chamber microbial fuel cell with nitrifying biofilm

- enriched at the air cathode," *Water Res.*, **46**(7), 2215~2224 (2012).
7. Yan, H. and Regan, J. M., "Enhanced nitrogen removal in single-chamber microbial fuel cells with increased gas diffusion areas," *Biotechnol. Bioeng.*, **110**(3), 785~791(2013).
 8. Yang, Y., Li, X., Yang, X. and He, Z., "Enhanced nitrogen removal by membrane-aerated nitrification-anammox in a bio-electrochemical system," *Bioresour. Technol.*, **238**, 22~29 (2017).
 9. Zhang, G. Y., Zhang, H. M., Cui, Y., Zhang, G. Q., Yang, F. G., Yuan, G. G. and Gao, F., "Simultaneous nitrogen and carbon removal in a single chamber microbial fuel cell with a rotating biocathode," *Proc. Biochem.*, **48**(5-6), 893~900 (2013).
 10. Yang, N., Zhan, G., Li, D., Wang, X., He, X. and Liu, H., "Complete nitrogen removal and electricity production in *Thauera*-dominated air-cathode single chambered microbial fuel cell," *Chem. Eng. J.*, **356**, 506~515(2019).
 11. Park, Y., Park, S., Nguyen, V. K., Yu, J., Torres, C. I., Rittmann, B. E. and Lee, T., "Complete nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification in flat-panel air-cathode microbial fuel cells treating domestic wastewater," *Chem. Eng. J.*, **316**(15), 673~679(2017).
 12. Park, Y., Yu, J., Nguyen, T. H. and Lee, T., "Nitrogen removal in flat-panel air-cathode microbial fuel cell according to various inoculum sources and organic concentration," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **38**(12), 635~640(2016).
 13. Cheng, S., Liu, H. and Logan, B. E., "Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure," *Electrochem. Commun.*, **8**(3), 489~494(2006).
 14. Yu, J., Park, Y. and Lee, T., "Effect of separator and inoculum type on electricity generation and microbial community in single-chamber microbial fuel cells," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **37**(4), 667~675(2014).
 15. Zhang, X., He, W., Ren, L., Stager, J., Evans, P. J. and Logan, B. E., "COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, **176**, 23~31(2015).
 16. Cheng, S. and Logan, B. E., "Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, **102**(6), 4468~4473(2011).
 17. Park, Y., Park, S., Nguyen, V. K., Kim, J. R., Kim, H. S., Kim, B. G., Yu, J. and Lee, T., "Effect of gradual transition of substrate on performance of flat-panel air-cathode microbial fuel cells to treat domestic wastewater," *Bioresour. Technol.*, **226**, 158~163(2017).
 18. Wu, Y., Yang, Q., Zeng, Q., Ngo, H. H., Guo, W. and Zhang, H., "Enhanced low C/N nitrogen removal in an innovative microbial fuel cell (MFC) with electroconductivity aerated membrane (EAM) as biocathode," *Chem. Eng. J.*, **316**, 315~322(2017).