미생물연료전지에서 전극구조가 기질분해에 미치는 영향 연구

Effect of Electrode Configuration on the Substrate Degradation in Microbial Fuel Cells

신유진 · 이명은 · 박치훈 · 안용태*

Yujin Shin · Myoung-Eun Lee · Chi-Hoon Park · Yongtae Ahn*

경남과학기술대학교 에너지공학과

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology

(Received August 7, 2017; Revised August 10, 2017; Accepted August 18, 2017)

Abstract : Microbial fuel cells (MFC) are bio-electrochemical processes that can convert various organic materials present in wastewater into electrical energy. For scaling-up and practical application of MFC, it is necessary to investigate the effect of anode size, electrode distance, and total area of anode on substrate degradation. Spaced electrode assembly (SPA) type microbial fuel cell with multiple anodes treating domestic wastewater was used for simulation. According to computer simulation results, the shorter the distance between electrodes than the size of single electrode, the faster the substrate degradation rate. Particularly, when the total area of the anode is large, the substrate decomposition is the fastest. In this study, it was found that the size of the anode and the distance between the electrodes as well as the cathode electrode, which is known as the rate-limiting step in the design of the microbial fuel cell process, are also important factors influencing the substrate degradation rate.

Key Words : Microbial Fuel Cell (MFC), Substrate Decomposition, Simulation, Electrode Configuration

요약 : 미생물연료전지는 하폐수에 존재하는 다양한 유기성물질을 전기에너지로 변환시킬 수 있는 생물전기화학공정이다. 본 연구에서는 전산모사를 통하여 산화전극의 크기, 전극간 거리, 전체 산화전극면적이 기질분해에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 생활하수를 처리하는 다중산화전극 및 SPA (Spaced electrode assembly)형 연속식 미생물연료전지공정을 모사하였으며, 전산모사결과에 따르면 단일전극의 크기에 의한 영향보다는 전극간 거리가 짧을수록 기질분해속도가 빠른 것으로 나타났다. 특히 전체 산화전극의 면적이 큰 경우가 기질분해가 가장 빠른 것으로 나타났다. 본 연구를 통하여 미생물연료전지공정의 설계에 있어서 유효단계를 알려진 환원전극의 크기 외에도 산화전극의 크기 및 전극간 거리 또한 기질분해 속도에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

주제어 : 미생물연료전지, 기질분해, 전산모사, 전극구조

1. 서론

미생물연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)는 산화전극에서 전기화학활성미생물(Electro-chemically Active Bacteria, EAB)의 촉매 작용을 이용하여 유기물에 포함된 화학에너지를 전기에너지로 전환하는 생물전기화학공정이다.¹⁾ 산화전극부에서는 유기물이 분해되면서 전자와 양성자가 발생하며 전자는 외부 도선을 따라 환원전극으로 이동하며, 환원전극부에서는 전자수용체로 산소가 사용되어 양성자와 전자를 받아 환원되어 물이 생성된다.²⁻⁴⁾ 본 공정은 산소가 없는 혐기성 조건에서 운전이 가능하기 때문에 기존의 하폐수처리공정들에 비해 폭기에 필요한 에너지 소모량을 절감할 수 있으며 동시에 전기에너지의 생산이 가능하고 슬러지발생량도 적기 때문에 미래형 하폐수처리공법으로 많은 각광을 받고 있다.⁵⁻⁷⁾

현재까지 개발된 다양한 구조의 미생물연료전지 중에서 환원전극부가 대기 중에 노출되어 있는 일실형 공기환원전극형(single chamber air-cathode)구조는 내부저항을 최소화하여 높은 전력밀도를 얻을 수 있는 장점 등을 가지고 있

어서 미생물연료전지를 하폐수처리 공정에 실제 적용하는데 있어서 가장 적합한 구조 중 하나인 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 다른 화학연료전지들과 마찬가지로 공정의 유기물 제거 및 전력생산 효율을 향상시키기 위하여 전극 재료, 전극 구조, 환원전극 촉매, 바인더 등 다양한 요소인자들에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 전극의 종류와 구조는 공정을 보다 컴팩트하고 규모 증진이 용이한 구조로 설계하기 위해서 가장 신중하게 고려해야 할 요소 중 하나이다. 예를 들어 생활하수의 경우에는 전기전도도가 매우 낮기 때문에($< 1 \text{ mS/cm}$) 내부저항을 최소화 하기 위해서는 전극간 거리가 가까운 구조가 유리한 것으로 알려져 있다. 한편 전극간 거리가 너무 가까운 경우에는 공기환원전극에서 과량의 산소가 산화전극까지 확산되어 전기활성미생물의 활성을 저하시키고 동시에 호기성미생물에 의한 유기물의 분해가 증가하여 쿨롱효율이 감소할 수 있다고 알려져 있다.⁹⁾ 미생물연료전지에서 산화전극은 고전도성, 화학적 안정성, 넓은 비표면적, 생물적합성(biocompatibility) 등 다양한 요소를 고려하여 선택하여야 하며 탄소나노튜브 등을 포함한 탄소재료의 전극이 주로 사용되며, 탄소섬유브러쉬

* Corresponding author E-mail: ytahn@gntech.ac.kr Tel: 055-751-3882 Fax: 055-751-3889

(carbon fiber brush)전극은 다량의 전기활성미생물의 부착성장이 가능하도록 비표면적을 크게 할 수 있고 가격이 저렴하기 때문에 가장 널리 사용되고 있는 전극 중 하나이다.¹⁰⁻¹²⁾ 생활하수를 처리하는 미생물연료전지 연속운전공정과 관련한 기존의 연구에서 반응조 내에서 유기물 농도는 유입부와 유출부에서 크게 차이가 날 수 있었으며, 크기가 큰 탄소섬유브러쉬 전극을 사용하는 것보다 작은 사이즈의 탄소섬유브러쉬 전극을 여러 개 사용하는 것이 보다 효과적인 것으로 나타났다.¹³⁾

본 연구에서는 다중 탄소섬유브러쉬 전극을 산화전극으로 사용하는 미생물연료전지 공정의 전극 구조가 유기물 분해에 미치는 영향을 전산모사를 통하여 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. MFC 반응조 기본 구성

본 연구에서는 기존 문헌에서 보고한⁹⁾ 유효부피 130 mL을 갖는 일실형 공기환원전극형 미생물연료전지를 전산모사하였다. 반응조의 전극배치는 산화전극의 중심과 환원전극사이의 거리가 2 cm이며 산화전극이 3개인 경우에는 산화전극의 끝 지점과 환원전극사이의 거리는 0.8 cm이다(반지름 1.2 cm). 산화전극이 5개인 경우에는 1.3 cm(반지름 0.7 cm)이고 9개인 경우에는 1.6 cm이다(반지름 0.4 cm) (Fig. 1).

2.2. 전산모사

전산모사는 COMSOL Multiphysics (Palo Alto, CA)의 푸아송-네른스트-플랑크모델(Poisson-Nernst-Planck model, PNP)을 이용하여 2차원해석을 기본적으로 실시하였으며, 기본적인 모델의 구조는 기존 논문에서 제안한 방법을 따랐다.⁹⁾ 이온의 흐름(flux)은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\mathbf{J} = \left(\sigma + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{E} \quad (1)$$

여기서 $\mathbf{J}$ 는 전류밀도이고 ε_0 와 ε_r 은 사용된 재료와 진공의 비유전율이며, $\mathbf{E}$ 는 전기장이다. 네른스트-플랑크 방정식(Nernst-Planck equation)을 사용해 산화전극과 양극 내 이온농도 분포를 아래와 같은 식으로 해석하였다.

$$\frac{\partial c_{\text{sub}}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s - z_s u_{m,s} F c_s \nabla U) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_s = R_i \quad (2)$$

여기서 c_s 는 기질농도이고 D_s 는 기질의 확산성, z_s 는 기질의 전하, $u_{m,s}$ 는 기질의 유동성, F 는 페러데이 상수, $\mathbf{u}$ 는 속도장이고 R_i 은 전류와 산소손실이 전극에서 반응하는 반응속도(reaction rate)이다. 전류밀도로부터 반응속도는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$R_{s,\text{cur}} = \frac{I}{nF} \quad (3)$$

양극으로의 산소이동은 다음과 같은 diffusion-reaction방정식으로 모사하였다.

$$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial t} = D_{\text{O}_2,i} (\nabla^2 c_{\text{O}_2}) \quad (4)$$

반응기 내의 산소의 존재로 인한 호기성 성장으로 인한 기질의 산화 속도는 다음과 같이 계산되었다.

$$R_{\text{sub},\text{O}_2} = \left(Y_{\text{sub}/\text{O}_2} \frac{c_{\text{O}_2}}{dt} \right) \quad (5)$$

전산모사에 사용된 상수들은 Table 1에 요약하였다.

Fig. 1. Schematic diagram of MFCs with SPA configuration.

Table 1. Parameters used for simulation of multi anode MFC system⁹⁾

Parameter	Symbol	Value	Unit
Dynamic viscosity	μ	1×10^{-3}	Pa·s
Anode potential	$U_{a,0}$	-0.2	V
Cathode potential	$U_{c,0}$	0.1	V
Substrate diffusion coefficient	D_s	1×10^{-9}	m ² /s
Substrate mobility	$\mu_{m,s}$	1×10^{-13}	s·mol/kg
Initial substrate concentration	$C_{s,0}$	3.6	mol/m ³
Oxygen concentration at cathode boundary	C_{O_2}	0.018	mol/m ³
Anolyte conductivity	σ	0.1	S/m
Inlet velocity	V_0	5.4×10^{-6}	m/s

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화전극 크기가 기질분해에 미치는 영향

미생물전기분해전지를 실제 공정에 적용할 경우에 고려해야 할 중요한 요소 중 하나는 단일전극의 크기이다. 본 전산모사에서는 다중 전극 반응조에 있어서 산화전극의 크기에 따른 기질 분해 특성을 살펴보았다. 가장 큰 반경(1.2 cm)을 가진 산화전극을 사용하여 전산모사한 결과 기존의 문헌에서 보고된 기질제거 경향과 유사한 경향이 나타났다. 즉, 반응시작 후 약 12시간이 경과한 후에 유출부의 기질농도가 매우 낮게 나타나는 것이 확인되었으며, 이를 통하여 본 전산모사에 사용된 모델이 적절하다는 것을 간접적으로 판단할 수 있었다. 본 연구에 사용한 SPA (spaced electrode assembly)형 반응조는 SEA (separator electrode assembly)형 반응조에 비해 산화전극과 환원전극 사이에 산소가 확산되는 양이 적었을 것으로 예상되며, 그로 인하여 전극사이 공간에서도 호기성 기작에 의해 유기물농도가 뚜렷하게 감소하는 경향은 나타나지 않았다. 전극의 크기를 3개에서 5개(반경 0.7 cm), 9개(반경 0.4 cm)로 증가시켰을 경우에는 전반적으로 기질 제거 속도가 감소하는 경향이 나타났다. 유사한 구조를 갖는 반응조를 이용한 기존의 실험에서 전극개수가 3개에서 5개, 8개로 증가할수록 최대전력밀도가 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 내부저항 중에서도 확산저항(diffusion resistance)의 증가에 기인한 것으로 나타났다. 본 전산모사에서도 기질 제거속도가 감소한 것은 전극의 크기가 작아짐에 따라 산화전극과 환원전극 사이의 거리가 증가하여 이로 인해 내부저항이 증가한 것이 주요 원인일 것으로 판단된다.

3.2. 전극간 거리가 기질분해에 미치는 영향

앞 절에서 언급한 대로 전극의 크기가 감소함에 따라 전극간 거리가 증가하였으며, 그로 인하여 증가된 내부저항으로 인하여 기질제거 속도가 감소하였을 것으로 판단되었

Fig. 2. Effect of brush size on the substrate degradation in microbial fuel cells (three anodes (A, B, C) : 2.4 cm, five anodes (D, E, F) : 1.4 cm, nine anodes (G, H, I) : 0.8 cm).

다. 따라서 전극간 거리를 약 0.1 cm로 고정된 후에 산화전극의 크기가 기질 분해 특성에 미치는 영향을 전산모사를 통하여 알아보고자 하였다. 산화전극이 3개인 경우에는 비교적 빠른 시간(약 12시간)에도 반응조 내 유출부의 기질농도가 매우 낮아지는 것을 알 수 있었으며, 18시간이 경과한 후에는 산화전극과 환원전극 사이 공간의 기질이 대부분 분해됨을 알 수 있었다(Fig. 3). 이와 유사하게 산화전극의 개수가 5개, 9개로 증가한 경우에도 12~18시간 경과 후에는 반응조 유출부에서 기질의 농도가 매우 낮게 나타났다. 즉, 기질의 분해에 있어서 전극의 크기도 중요하지만 전극간 거리가 보다 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 기존의 문헌에서도 8개의 산화전극을 사용한 경우에 전극간 거리가 12.5 mm인 경우에는 600 mW/m²의 비교적 낮은 최대

Fig. 3. Effect of electrode distance on substrate degradation in microbial fuel cells (three anodes (A, B, C) : 2.4 cm, five anodes (D, E, F) : 1.4 cm, nine anodes (G, H, I) : 0.8 cm)

전력밀도를 얻을 수 있었지만, 전극간 거리를 4 mm로 감소시킨 경우에는 최대전력밀도가 1030 mW/m²까지 개선됨을 알 수 있었다.¹³⁾

3.3. 산화전극 면적이 기질분해에 미치는 영향

전극간 거리를 0.1 cm로 고정한 상태에서 전체 산화전극의 면적이 기질분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 산화전극 개수가 5개, 9개인 경우에 장반경을 1.7 cm로 동일하게 정하고 산화전극의 면적을 각각 18.7 cm², 19.2 cm²로 늘려보았다($1.7 \times 0.7 \times \pi \times 5 = 18.7$, $1.7 \times 0.4 \times \pi \times 9 = 19.2$). 산화전

Fig. 4. Effect of electrode area on substrate degradation in microbial fuel cells (five anodes (A, B, C) : 1.7 × 0.7 cm, nine anodes (D, E, F) : 1.7 × 0.4 cm).

극이 3개인 경우 산화전극이 차지하는 면적은 13.6 cm²이다($1.2 \times 1.2 \times \pi \times 3 = 13.6$ cm²). 전극의 면적이 증가함에 따라 기질 분해속도는 현저히 증가하였으며 앞 절에서의 산화전극의 개수, 전극간 거리 변경에 따른 기질 분해속도 증가보다 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 전극개수가 9개인 경우가 전체 산화전극의 면적을 크게 할 수 있기 때문에 기질 분해속도는 가장 빠른 것으로 나타났다(Fig. 4). 일반적으로 미생물연료전지에서는 산화전극보다는 환원전극에서의 반응이 전체 반응의 율속단계(rate-limiting step)인 것으로 알려져 있으나,¹⁴⁾ 본 연구결과에서 나타난 대로 산화전극의 크기 또한 충분한 면적으로 설계하는 것이 바람직할 것이다. 특히 앞선 전극간 거리 영향 전산모사 결과에 나타났듯이 산화전극과 환원전극 사이의 영역에서 기질 분해속도가 가장 빠르기 때문에 전극의 배치에 있어서도 신중을 기해야할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 다중 산화전극형 미생물연료전지 공정에서 전극의 크기, 전극간 거리 등이 기질분해에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 다양한 전산모사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 브러쉬형태의 산화전극을 사용할 경우에는 작은크기의 전극을 여러 개 사용하는 것보다는 비교적 큰 크기의 전극을 사용하는 것이 보다 기질분해에 효과적이었다.

2) 산화전극과 환원전극간의 거리를 0.1 cm로 고정시킨 후 전산모사를 실시한 결과 기질분해가 빠르게 일어났으며 전극의 크기와 관계없이 비교적 빠른 기질제거효율을 나타내는 것으로 나타났다.

3) 전극간 거리가 충분히 가까운 경우에는 산화전극의 크기가 클수록 기질분해속도가 빠른 것으로 나타났으며, 이를 종합해보면 미생물연료전지 공정의 설계에 있어서는 일반적으로 율속단계로 알려져 있는 환원전극의 크기의 뿐만 아니라 전극간 거리 및 산화전극의 크기 또한 기질분해에 영향을 미칠 수 있으므로 이를 신중하게 고려할 필요가 있을 것이다.

Acknowledgement

이 논문은 2015년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

KSEE

References

1. Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B. and Leropoulos, I., "Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review," *J. Power Sour.*, **356**, 225~244(2017).
2. Kim, J., Kim, B., Kim, H. and Yun, Z., "Effect of the Organic and Nitrogen Removal and Electricity Production on Changing the External Resistor and the Inflow Loading in the Biocathode Microbial Fuel Cell," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(5), 556~562(2015).
3. Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K., "Microbial fuel cells : methodology and technology," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5181~5192(2006).
4. Logan, B. E., "Microbial fuel cells," Wiley-Interscience (2007).
5. Jung, S., "Practical implementation of microbial fuel cells for bioelectrochemical wastewater treatment," *J. Korean Soc. Urban Environ.*, **13**(2), 93~100(2013).
6. Logan, B. and Rabaey, K., "Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies," *Sci.*, **337**(6095), 686~690(2012).
7. 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).
8. Wang, Z., Mahadevan, G. D., Wu, Y. and Zhao, F., "Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells," *J. Power Sour.*, **356**, 245~255(2017).
9. Ahn, Y., Hatzell, M. C., Zhang, F. and Logan, E., "Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater," *J. Power Sour.*, **249**, 440~445(2014).
10. Yoon, H., Song, Y. and Choi, T., "Improvement of Anodic Performance by Using CTP Binder Containing Nickel," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(9), 499~504(2015).
11. Mustakeem, "Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach," *Mater. Renewable and Sust. Energy*, **4**(4), 22(2015).
12. Jiang, D., Li, Z., Raymond, D. and Li, B., "Power recovery with multi-anode/cathode microbial fuel cells suitable for future large-scale applications," *Int. J. Hydro. Energy*, **35**(16), 8683~8689(2010).
13. Lanas, V., Ahn, Y. and Logan, B. E., "Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode," *J. Power Sour.*, **247**, 228~234(2014).
14. Logan, B. E., et al., "Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2**(8), 206~214(2015).