Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol.25, No.4, pp.591-596, August, 2011

표면부유 공기양극 미생물연료전지에서 유량 및 전극 면적비에 따른 전력생산 특성

Electricity generation from surface floating air cathode microbial fuel cell according to the wastewater flow-rate and the ratio of cathode surface area to anode surface area

유규선^{1*} · 송영채² · 우정희² · 정재우³ · 이채영⁴

Kyuseon Yoo^{1*} · Young-Chae Song² · Jung-Hui Woo² · Jae-Woo Chung³ · Chae-Young Lee⁴ 1. 전주대학교 토목환경공학과, 2. 한국해양대학교 환경공학과, 3. 경남과학기술대학교 환경공학과, 4. 수원대학교 토목공학과 (2011년 4월 15일 접수 ; 2011년 8월 8일 수정 , 2011년 8월 12일 채택)

Abstract -

Surface floating air cathode microbial fuel cell (MFC) having horizontal flow was developed for the application of MFC technology. RVC (Reticulated vitreous carbon) coated with anyline was used as anode electrode and carbon cloth coated with Pt (5.0 g Pt/m², GDE LT250EW, E-TEK) was used as cathode electrode. As results of continuous operation with changing the flow rate from 4.3 mL/min to 9.5 mL/min, maximum power density of 4.5 W/m³ was acquired at 5.4 mL/min, which was at 0.35 m/hr of flow velocity under anode electrode. When the ratio of cathode surface area to anode surface area(A_c/A_a) was changed to 1.0, 0.5, and 0.25, the maximum power density of 2.7 W/m³ was shown at the ratio of 1.0. As the ratio decreased from 1.0 to 0.25, the power density also decreased, which is caused by increasing the internal resistance resulted from reducing the surface area to contact with oxygen. Actually, internal resistances of the ratio of 1.0, 0.5, and 0.25 were 63.75Ω , 142.18 Ω , and 206.12 Ω , respectively.

Key words : Surface floating air cathode, Microbial fuel cell (MFC), Flow-rate, Electrode surface area ratio (Ac/Aa), Internal resistance

주제어 : 표면부유 공기양극, 미생물연료전지 (MFC), 유량, 전극 면적비(A₀/A₄), 내부저항

1. 서 론

미생물연료전지(MFCs, Microbial Fuel Cells)는 미생 물의 촉매작용을 이용하여 유기물이 지니고 있는 화학에너 지를 전기에너지로 변환시키는 장치로서 최근 새로운 에너 지원으로 주목받고 있다고 할 수 있다 (유규선과 송영채, 2009; Rabaey & Verstraete, 2005). 지난 20년간에 걸 쳐 이루어진 강도 높은 연구로 인해 MFC로부터 얻을 수 있는 전기수율은 크게 증가하여 왔다. 2000년대 초반에 MFC 연구에서 얻어진 전기수율은 수 μW/m² 수준이었으 나 최근 들어 4,130 mW/m²까지 상승하였다 (Rabaey et al., 2004). 이와 같은 전력발생량의 증가는 MFC를 구성하 는 각 부품에 대한 끊임없는 개선 노력과 전기발생 기작에 대한 연구를 통해 이루어졌다. 최근에는 이러한 연구 성과 를 바탕으로 여러 개의 반응기를 효과적으로 연결하여 고전 압 또는 고전류를 생산하는 적층기술, 보다 쉽게 규모를 확 대시킬 수 있는 시스템 설계나 최적운전인자를 규명함으로 써 MFC 기술의 적용성을 향상시키기 위한 연구가 활발하

^{*} Corresponding author Tel:+82-63-220-2579, Fax:+82-63-220-2056, E-mail: k-yoo@jj.ac.kr(Yoo, K.)

Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol.25, No.4, pp.591-596, August, 2011

> 게 진행되고 있다. Aelterman 등 (2006)은 6개의 MFC 반응기를 카세트 형태로 적층한 결과, 직렬연결의 경우 2.02 V의 전압을 얻을 수 있었으며 병렬로 연결하였을 때 255 mA의 전류를 얻을 수 있었다. 양극과 음극사이의 거리 를 최소화할 수 있도록 양극과 음극, 그리고 전극을 분리하 기 위한 양성자 교환막 (Proton Exchange Membrane)을 하나로 압축한 형태, 즉 membrane electrode assembly (MEA)를 고안하여 적용성을 높이면서 높은 전기 효율을 얻었다는 연구 결과가 보고된 바 있다 (Li 등, 2008). 안 등 (2009)은 MEA 시스템을 이용하여 138 mA/m²의 최대 전류밀도와 8 mW/m²의 최대 전력밀도를 얻었다고 보고하 였다.

> MFC 요소 기술들의 발전에 따라 2008년, 호주 퀸슬랜드 대학교 연구팀에 의해 100L 규모의 첫 파일럿 플랜트가 운 전된 바 있다. 규모 확대에 대한 이 첫 번째 시도는 성공을 거두지는 못한 것으로 평가되며, 연구를 수행한 연구자들은 "전극의 전도도, 유체의 흐름, 초기 운전과 전력발생에 효과 적인 미생물의 증식 등 여러 가지 기술적 장애들을 발견했 다"고 보고하였다 (Keller and Rabaey, 2008).

> 본 연구는 MFC 기술의 적용성 향상을 위한 연구의 일환 으로 진행되었으며 쉽게 적층할 수 있는 수평흐름을 가진 표면부유 공기양극 미생물연료전지를 개발하여 운전하였 다. 개발된 MFC 시스템은 반응기의 단위체적당 전극 표면 적을 증가시키기 위해 양극과 음극의 간격을 최대한 좁힐 수 있도록 하였다. 본 연구에서는 개발된 MFC 시스템의 전 력발생에 미치는 유입 유량과 전극 면적비의 영향을 파악하 고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 MFC 시스템

본 연구에서 사용된 수평흐름을 가진 표면부유 공기양극 미생물연료전지의 구성도를 **Fig. 1**에 나타내었다. 반응기 는 아크릴로 제작되었으며 그 크기는 15cm×50cm ×2.5cm이다. 음극으로 아닐린으로 표면처리된 RVC (Reticulated vitreous carbon)를 사용하였으며 양극으로 백금이 코팅된 carbon cloth (5.0 g Pt/m², GDE LT250EW, E-TEK)를 사용하였다. 양극과 음극의 크기 는 14cm×40cm로 제작하였다. MFC 성능에 미치는 음극 전극에 대한 양극전극의 면적비(A_c/A_a)의 효과를 살펴보기 위하여 양극의 크기를 1/2과 1/4로 감소시키며 운전하였 다. 반응기의 바닥면에는 양쪽 끝에 전극을 올려놓을 수 있 는 지지대를 설치하여 폐수의 흐름 깊이가 0.6cm가 되도록 하였다.

2.2 MFC 시스템의 운전조건

본 연구에서 사용된 인공폐수는 글루코스(600 mg COD/L)를 기질로 사용하였으며 He 등 (2005)이 제시한 바와 같이 영양염류, 비타민을 소량 혼합하고 전도도를 조 절하기 위해 NH4Cl 및 KCl을 사용하였으며 pH를 유지시 키기 위해 인산염완충용액이 사용되었다(**Table 1**). 식종 슬러지는 인근 J시 환경사업소의 혐기성 소화슬러지를 이 용하였다.

MFC 성능에 미치는 유량 및 전극 면적비의 영향을 관찰 하기 위해 유입 유량을 4.3, 5.4, 6.3, 7.2, 9.5 mL/min으로 변화시키며 실험하였으며 음극 표면적에 대한 양극 표면적 의 비를 1.0, 0.5, 0.25로 변화시키면서 실험하였다.

2.3 측정 및 분석 방법

MFC 시스템의 전기적 특성은 음극과 양극을 외부저항과 연결하고 저항 양단에 생성되는 전압을 측정하여 관찰하였 다. 전압 측정을 위해 멀티미터(Keithley 2700, USA)를 컴퓨터와 연결하여 3분마다 전압 데이터를 수집하였다. 외 부저항은 100,2으로 운전하였으며 전류와 전력량은 식 (1)과 (2)를 사용하여 계산하였다. 유기물의 산화로부터 이론적으로 얻을 수 있는 전하량에 대한 실제로 얻어지는 전하량의 비로 정의되는 쿨롱 효율은 식 (3)을 이용하여 구 하였다 (Logan et al., 2006; Logan 2007).

$$I = \frac{V}{R} \tag{1}$$

$$P = IV = \frac{V^2}{R} \tag{2}$$

$$C_E = \frac{8I}{Fq \triangle COD} \tag{3}$$

Table 1. Composition of artificial wastewater

Component	Content
Glucose (g/L)	0.56
NH4CI (g/L)	0.20
KCI (g/L)	0.33
NaHCO3 (g/L)	10.0
Mineral (mL)	1.00
Vitamin (mL)	12.5
K2HPO4 (g/L)	1.26
KH2PO4 (g/L)	0.42





 (a) MFC system (B: MFC reactor, C: Effluent port, D: Wastewate flow channel, E: Anode, F: Cathode, G: Separator, H: Influent port, I: Baffle, J: External resistance, K: Electrical wire)



(c) Separator between anode and cathode



(b)Stacked MFC system



(d) Graphite ribbon for current collector

Fig. 1. Surface floating air cathode microbial fuel cell having horizontal flow.

여기서, I는 전류 (A), R은 외부저항 (*Ω*), V는 발생전압 (V), P는 전력량 (W), C_E는 쿨롱효율, F는 패러데이 상수 (96,500 C/mol) 이며 q는 유입유량을 나타낸다.

본 연구에서 전력밀도는 발생한 전력량을 반응기의 부피 로 나누어 계산하였다. 실험하는 목적에 따라 전극의 특성 을 중요시한 경우, 전극의 단위면적을 기준으로 전력밀도를 계산하기도 하지만 본 연구에서는 실제 현장에 적용할 경우 를 상정하여 반응기의 부피를 기준으로 전력밀도를 나타내 었다. 위 2.1에서 설명한 바와 같이 15cm×50cm의 표면 적에 폐수 흐름의 깊이가 0.6cm이었으므로 반응기 부피는 450cm³이다.

COD 분석은 일정량의 시료를 채취하여 1.2 μm의 여과 지를 통과시킨 후에 Standard method의 Closed reflux methode에 따라 수행하였다 (APHA et al., 1992).

3. 결과 및 고찰

3.1 유량 변화에 따른 전력발생량

전력밀도와 COD 제거효율에 미치는 유입수 유량의 영향

을 **Fig. 2**에 나타내었다. 유량을 4.3~9.5 mL/min 범위에 서 변화시키며 실험한 결과, 유량이 5.4 mL/min인 조건에 서 가장 높은 전력밀도(4.5 W/m³)가 얻어졌다. 유량조건 별 유속을 고려하면, 유속이 0.29에서 0.65 m/hr로 변화할 때 0.35 m/hr에서 가장 높은 전력밀도를 가지는 것으로 나 타났다.

MFC 성능에 미치는 유량 변화의 영향은 음극 전극과 접 촉하는 폐수의 유속이 변화함으로써 얻어지는 것으로 사료 된다. 일정한 값 이상의 유량이 공급되어 폐수의 유속이 증 가하면, 미생물에 의한 유기물로부터의 전기 생산 반응을 위해 충분한 시간이 확보되지 못하므로 전력발생량이 감소 하는 것으로 판단된다.

COD 제거율은 전력발생과 비슷한 경향을 나타내었으며 유량이 5.4 mL/min인 조건에서 가장 높은 25.8%의 값을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 장기간에 걸친 MFC의 운전으로 전기적 활성을 가진 미생물이 우점종을 형성함으로써 MFC 시스템의 전력발생 성능과 COD 제거 특성이 비슷하게 나타나는 것으로 판단된다. Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol.25, No.4, pp.591-596, August, 2011



Fig. 2. Power production according to flow rate



3.2 유량변화에 따른 쿨롱효율

쿨롱효율에 미치는 유량변화의 영향을 **Fig. 3**에 나타내 었으며 유량이 증가함에 따라 쿨롱효율이 전반적으로 감소 하는 경향을 관찰할 수 있다. 본 실험의 경우 최대 전력밀도 를 나타내는 5.4 mL/min에서 쿨롱효율은 2.7%로 낮게 나 타났다.

일반적으로 MFC 시스템에서 쿨롱효율은 에너지 효율과 직접적인 관련이 없는 것으로 알려져 있는데(Rabaey et al., 2005), 여기서 쿨롱효율은 기질이 가지고 있는 전자 가운데 전류로 변환된 비율을 말하고 에너지 효율은 기질이 가지고 있는 에너지량(△H)에 대해 발생한 전기에너지의 비율을 나타낸다(Logan, 2007). Ringeisen 등(2006)은 Reticulated vitreous carbon(RVC)와 Graphite felt(GF)를 음극으로 사용했을 때, RVC-MFC가 더 높은 전력밀도를 보여준 반면, 쿨롱효율에서는 반대로 GF-MFC가 높게 나타났다고 보고하였다. 본 실험의 경우 높은 전력밀도를 보여주었을 때 오히려 낮은 쿨롱효율을 보 여주었는데, 아직도 그 원인에 대한 명확한 규명이 이루어 지지 않고 있으며 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사 료된다.

3.3 전극 면적비(Ac/Aa)의 영향

MFC의 전기발생 특성에 미치는 전극면적비의 영향을 **Fig. 4**에 나타내었다. 음극 표면적에 대한 양극 표면적의 비율(A_a/A_a)이 1.0 인 경우가 가장 높은 전력밀도(2.7 W/m³)를 나타내었으며, 면적비가 0.5와 0.25로 감소함에 따라 각각 2.0 W/m³과 1.3 W/m³로 감소하는 것으로 나타 났다. 이러한 결과는 양극의 면적이 줄어들면서 음극으로부 터 공급되는 전자를 소모하기 위해 산소를 공급하는 양극 면적이 감소함으로써 내부저항이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 2은 전극 면적비에 따른 미생물연료전지의 운전 결과를 나타내고 있다. Polarization curve의 직선부분의 기울기를 내부저항이라고 할 수 있으며 양극의 면적을 나누 어 줌으로써 내부저항을 구할 수 있다(Logan, 2007). 전극 면적비가 1.0, 0.5, 0.25로 변함에 따라 내부저항은 63.75 *Q*, 142.18 *Q*, 206.12 *Q*으로 증가하는 것으로 나타 나 면적비의 감소에 따른 전력밀도의 감소가 내부저항의 증 가와 관련되어 있음을 보여준다.

이와 더불어 흥미로운 현상은 Polarization curve(**Fig.** 4)에서 원으로 표시한 부분과 같이 전류밀도와 전압이 동 시에 감소하는 구간이 관찰된다는 점이다. 이러한 현상은 면적비가 0.5와 0.25인 조건에서만 발생하는 것으로 나타 났다. 외부저항이 감소함에 따라 전압이 감소하고 전류가 증가하는 일반적인 현상과는 다르게 저항이 감소할 때 전압 과 전류가 동시에 감소하는 영역이 관찰되었다.

이러한 현상은 음극으로 공급되는 전자의 감소를 의미하는 것으로 볼 수 있으며 이는 내부저항을 이루는 세 가지, 즉 활성 내부저항, 옴 내부저항, 물질전달 내부저항 이외의 제 4의 내부저항에 의한 것으로 판단된다. 이러한 제4의 내부 저항은 Haji에 의해 보고되었듯이 내부적인 전류손실과 원 하지 않는 부수적인 반응에 의한 것으로 판단된다 (Haji, 2011). Table 2. The total internal resistances calculated from the slope of polarization curve.

Ratio of Cathode to Anode	Slope	Area of Cathode (m ²)	Rint (Ω)
1.0	-3.57	0.056	63.75
0.5	-3.98	0.028	142.18
0.25	-2.89	0.014	206.12



Fig. 4. Polarization curve showing the effects of the ratio of cathode surface area to anode surface area.

4.결 론

미생물연료전지의 현장 적용성 확대를 위해 개발된 수평 흐름을 가진 표면부유 공기양극 MFC 시스템을 이용하여 유입수 유량과 전극 표면적비의 영향에 관한 실험을 수행하 였으며 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 실험된 MFC 시스템에서 전력밀도는 유량변화에 따른 음극과 접촉하는 폐수 유속의 영향을 받는 것으로 나타났 다. 실험된 범위에서, 유속이 0.35 m/hr인 조건에서 4.5W/m³의 최대 전력밀도가 얻어지는 것으로 나타났다. 2. 음극에 대한 양극의 표면적비(A_c/A_a)가 감소함에 따라 산소 환원반응을 위한 전극면적의 감소로 인해 내부저항이 증가하면서 전력밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 전극 면 적비를 1.0, 0.5, 0.25로 변화시킬 때 내부저항은 각각 63.75*Q*, 142.18*Q*, 206.12*Q*으로 증가하였으며 각 조건 에서 얻어지는 최대전력밀도는 2.70W/m³, 2.03W/m³, 1.32W/m³으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원(KETEP)의 연구비 지 원에 의해 수행되었습니다 (과제번호: 20093020090030). 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 유규선, 송영채 (2009) "새로운 하폐수처리 기술로서의 미생물연 료전지", 대한환경공학회지, 31 (8), pp. 575-584.
- Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, T.H., Boon, N., Verstraete, W. (2006) "Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells." Environ. Sci. Tech., Vol. 48, pp 3388-3394.
- An, J., Kim, D., Chun, Y., Lee, S., Ng, H.Y., Chang, I.S. (2009) "Floating-type microbial fuel cell (FT-MFC) for treating organic-contaminated water." Environ. Sci.

Technol., Vol. 43, pp. 1642-1647.

- APHA, AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed., Greenberg, A. E., Clesceri, L. S. and Eaton, A. D.(Eds.), pp. 5-6~5-7, 1992.
- Haji, S. (2011) "Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve." Renewable Energy, Vol. 36, pp. 451-458.
- He, Z., Minteer, S.D., Angenent, L.T. (2005) "Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell." Environ. Sci. Tech. Vol. 39, pp. 5262–5267.
- Keller, J., Rabaey, K. (2008) "Experiences from MFC pilot plant operation: How to get the technology market-ready?" The 1st international symposium on Microbial fuel cell. May 27-29, Penn. State Univ. USA.
- Li, Z., Yao, L., Kong, L., Liu, H. (2008) "Electricity generation using a baffled MFC convenient for stacking." Bioresource Technol., Vol. 99, pp. 1650-1655.
- Logan (2007) "Microbial fuel cells," Wiley-Interscience, p. 49.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U.,

Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2006) "Microbial fuel cells : methodology and technology," Environmental Science and Technology, Vol. 40, pp. 5181~5192.

- Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M., Verstraete, W. (2004) "Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer." Appl. Environ. Microbiol., Vol.70, pp. 5373-5382.
- Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., Verstraete, W. (2005) "Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation." Environmental Science and Technology, Vol. 39, pp. 8077~8082.
- Rabaey, K., Verstraete, W. (2005) "Microbial fuel cells: novel technology for energy generation." Trends Biotechnology, Vol. 23, pp. 291–298.
- Ringeisen, B.R., Henderson, E., Wu, P.K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J.C., Jones-Meehan, J.M. (2006)
 "High power density from a miniature MFC using *Shewanella oneidensis* DSP10." Environ. Science and Technology, Vol. 40, pp. 2629–2634.