



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](#)

碩士學位論文

역전기투석 스택 디자인 파라미터가
스택 성능에 미치는 영향

濟州大學校 大學院

에너지化學工學專攻

邊 聖 湧




2019年 2月

역전기투석 스택 디자인 파라미터가 스택 성능에 미치는 영향

指導教授 陸 英 善, 黃 教 植
邊 聖 湧

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함
2019年 2月

邊聖湧의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長	이 상 욱	
委 員	황 오 시	
委 員	목 영 선	

濟州大學校 大學院

2019年 2月

Effect of reverse electrodialysis stack design parameters on stack performance

Sung Yong Byeon

(Supervised by professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Engineering

2019. 2.

This thesis has been examined and approved.

이
01 01 01

Thesis director, Sang Baek Lee, Prof. of Energy & Chemical Engineering

Kyo Sik Hwang

Thesis director, Kyo Sik Hwang, Dr. of Korea Institute of Energy Research

Young Sun Mok

Thesis director, Young Sun Mok, Prof. of Energy & Chemical Engineering

February. 2019

Department of Energy & Chemical Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY



SUMMARY

Reverse electrodialysis is a technology to harvest renewable and clean salinity gradient energy through ion exchange membrane by mixing two solution streams of different concentrations. From an economic point of view power density(obtained power per total active membrane area), energy efficiency(the amount of energy produced from specified volumes of river and sea water in relation to the thermodynamic maximum) and pumping power are important stack performance evaluation items. These are complexly influenced by stack design parameters such as linear feed velocity, residence time and flow path length.

This work experimentally investigate the effect of linear feed velocity, residence time and flow path length on power density, energy efficiency and pumping power in RED stack. Experiments were conducted at fixed linear feed velocity (0.5 , 1.0 , 1.5 and 2.0 cm/s) with a stack of 50cells (7.2 cm x 10, 20 and 30 cm). The parameters affecting the trade-off relationship of performance items are evaluated by multiplying two performance items.

As a result, the trade-off relationship is confirmed experimentally. Optimal stack design parameters when the pressure is not considered are the linear velocity (2.5 cm/s), the residence time (8 s), flow path length (20 cm). But considering pumping power, the optimum design parameters are linear velocity (0.44 cm/s), residence time (23 s), flow path length (10 cm). The linear velocity is lowered, the residence time is longer and the flow path length is shortened. And these optimal stack design parameters are similar to that of paper performed cost-based optimization by modelling. So it can be presented as an optimal parameter and these values are verified experimentally.

목 차

SUMMARY	i
목 차	ii
LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
I. 서론	1
1. 연구 배경	1
2. 염분차 발전	4
1) 염분차 발전 방식	5
2) 역전기투석 방식 연구 동향	8
3) 스택 성능 변화 요인	11
3. 연구 목적	15
II. 실험 방법	17
1. 실험 시스템 구성 및 실험 방법	17
2. 스택 구성 요소	19
3. 이론적 접근 방법	21
1) Gibbs free energy of mixing	21
2) OCV (Open Circuit Voltage)	22
3) 전력 밀도 (Power density)	23
4) 에너지 효율 (Energy efficiency)	24
5) Net power density & net energy efficiency	25
6) R_p & $R_{p.net}$ 및 성능 평가 방법	26

III. 결과 및 고찰	30
1. 선속도, 길이에 따른 OCV 변화	30
2. 전력 밀도와 에너지 효율	31
1) 선속도, 길이, 체류 시간에 따른 전력 밀도 변화	31
2) 선속도, 길이, 체류 시간에 따른 에너지 효율 변화	33
3. R_p 에 의한 스택 성능 평가	35
4. 선속도, 길이에 따른 pumping power 변화	36
5. Net power density & net energy efficiency	37
1) 선속도, 길이, 체류시간에 따른 net power density	37
2) 선속도, 길이, 체류시간에 따른 net energy efficiency	39
6. $R_{p.net}$ 에 의한 스택 성능 평가	41
IV. 결론	43
참고문헌	45

LIST OF TABLES

Table. 1. Potential and energy density of ocean energy sources.	3
Table. 2. Power density increase trend.	9

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Increase in fossil fuel energy production.	2
Fig. 2. Global warming gas emissions for 2008 by type and source.	3
Fig. 3. Schematic representation of the salinity gradient power.	4
Fig. 4. Electricity generation process of reverse electrodialysis.	5
Fig. 5. Electricity generation process of pressure-retarded osmosis.	6
Fig. 6. Calculated average power density and energy recovery for pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis.	7
Fig. 7. Power density by year.	10
Fig. 8. Factor affecting power density.	10
Fig. 9. Factor affecting power density.	11
Fig. 10. Power density function of membrane resistance.	12
Fig. 11. Power density function of flow rate per cell.	12
Fig. 12. Power density function of compartment thickness.	13
Fig. 13. Max net power density function of compartment thickness.	14
Fig. 14. Net power density function of flow rate per cell.	14
Fig. 15. The primary trade-offs about stack design parameters.	16
Fig. 16. Experimental system.	18
Fig. 17. Spacers and gaskets.	19
Fig. 18. Pt-Ti mesh electrode.	20
Fig. 19. Stacks used in the experiment.	20
Fig. 20. The mixing of a concentrated and a diluted solution.	22
Fig. 21. Effect of the linear velocity on the open circuit voltage at different flow path lengths.	30
Fig. 22. Concentration change along the flow path at different linear flow velocity.	31

Fig. 23. Effect of the linear velocity on the power density.	32
Fig. 24. Effect of the residence time on power density.	33
Fig. 25. Effect of the linear velocity on the energy efficiency.	34
Fig. 26. Effect of the residence time on energy efficiency.	35
Fig. 27. Effect of the residence time on R_p	36
Fig. 28. Effect of the linear velocity on pumping power.	37
Fig. 29. Effect of the linear velocity on the net power density.	38
Fig. 30. Effect of the residence time on the net power density.	39
Fig. 31. Effect of the linear velocity on the net energy efficiency.	40
Fig. 32. Effect of the linear velocity on the net energy efficiency.	41
Fig. 33. Effect of the residence time on $R_{p.net}$	42

I. 서론

1. 연구 배경

18세기 중반에 시작된 산업혁명 이후 과학기술의 발달로 인류의 삶은 풍족해졌으며, 계속된 경제 발전과 인구 증가로 인해 에너지 수요는 증가해왔다. 이에 따라 다른 에너지원에 비해 값싸고 편리하며 에너지 밀도가 높은 화석 연료의 사용량 또한 급격히 증가하였다(Fig. 1). 하지만 화석연료를 연소시킬 때 황산화물, 질소산화물, 이산화탄소 등 여러 물질들이 배출되는데, 이러한 배출 물질들은 지구온난화 현상으로 인한 기후변화 및 심각한 환경오염 문제를 유발한다. 특히 화석연료의 사용으로 배출되는 이산화탄소의 양은 지구온난화를 일으키는 온실가스(GHG : green house gas) 중 62%로 전체의 반 이상을 차지하기 때문에 화석 연료는 지구온난화 현상의 주원인으로 볼 수 있다(Fig. 2). 이러한 전 지구적 문제를 해결하기 위해 많은 나라가 관심을 가지고 교토의정서, 파리 기후협약의 내용들을 이행하며 노력하고 있다. 2005년에 발효된 교토의정서는 1990년 선진국 전체의 온실가스 배출량보다 최소 5.2%를 감축할 것을 목표로 하는 협정이며, 2016년에 발효된 파리 기후 협정은 산업화 이전에 비해 지구 평균온도 상승 폭을 2℃ 이하로 유지하는 내용을 갖는다.

에너지 수요가 증가하는 시대에 화석연료 사용의 문제점에 대한 근본적인 해결방안은 화석연료의 자리를 청정하고 지속 가능한 에너지원으로 대체하는 것이다. 화석연료 사용량이 증가함에 따라 발생하는, 화석연료 고갈에 대한 우려와 불안정한 원유 가격은 새로운 에너지원에 대한 필요성을 더욱 증대시켰다. 이에 따라 청정하고 지속 가능한 발전을 할 수 있는 재생 에너지에 대한 관심이 꾸준히 증가해왔으며, 많은 연구개발이 진행되고 있다. 특히 국토 내에 화석연료 자원 매장량이 낮아 연료의 대부분을 수입하는 국가들은 화석연료 의존도를 낮추어 에너지 자립을 달성하기 위해 재생 에너지 개발에 더욱 박차를 가하고 있다.

재생 에너지의 종류는 에너지원에 따라 분류할 수 있으며, 바이오매스, 지열, 해양, 태양, 풍력, 수력 에너지 등이 있다. 이 중 지구 면적의 70%를 차지하는 풍부한 바다를 에너지원으로 하는 해양에너지는 포화되어가는 지상에 비해 사용할 수 있는 공간이 상대적으로 많다. 특히 인구밀집도가 높고, 토지가 부족하며, 바다로 둘러싸인 국가에 더욱 적합하다. 이러한 이유와 장애물이 없는 공간적 특성 덕분에 대형화, 대규모화가 용이한 장점도 지니고 있다. 해양에너지는 농도차, 온도차, 파도, 해수의 흐름, 조수간만의 차를 통해서 얻어낼 수 있으며 각 에너지의 잠재량과 에너지 밀도를 Table. 1에 나타내었다. 이 중 염분차 발전의 에너지 밀도가 가장 높고 잠재량 또한 가장 높은 파력과 비슷한 수준이며, 염분차 발전은 태양, 풍력 에너지에 비해 날씨의 영향을 받지 않고 안정적인 에너지 공급이 가능하다는 큰 장점을 가진다.

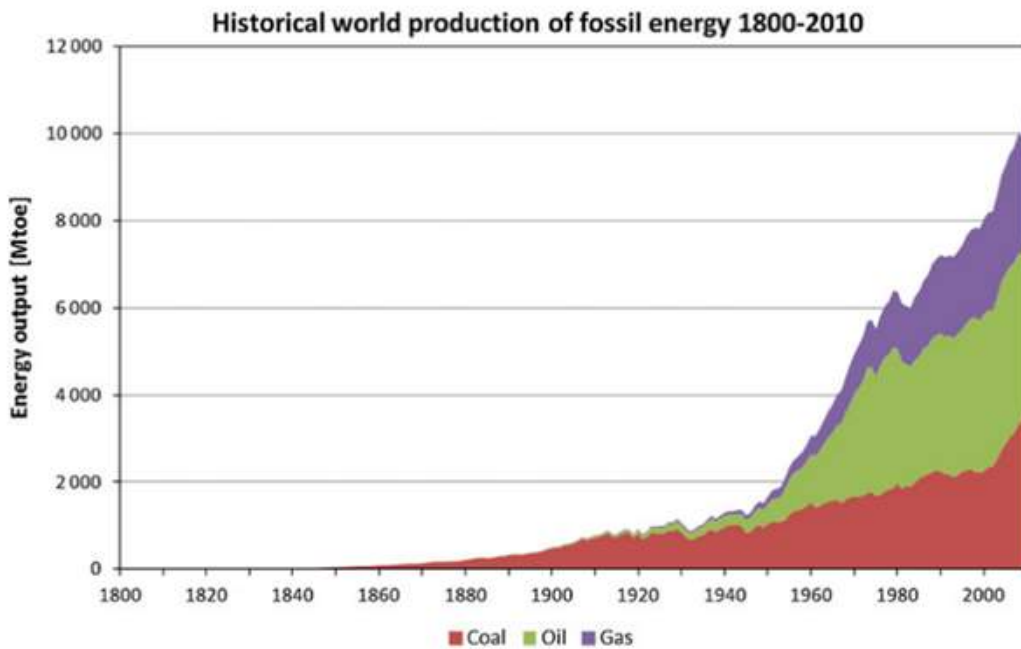


Fig. 1. Increase in fossil fuel energy production[1].

Global GHG emissions for 2008 by type and source

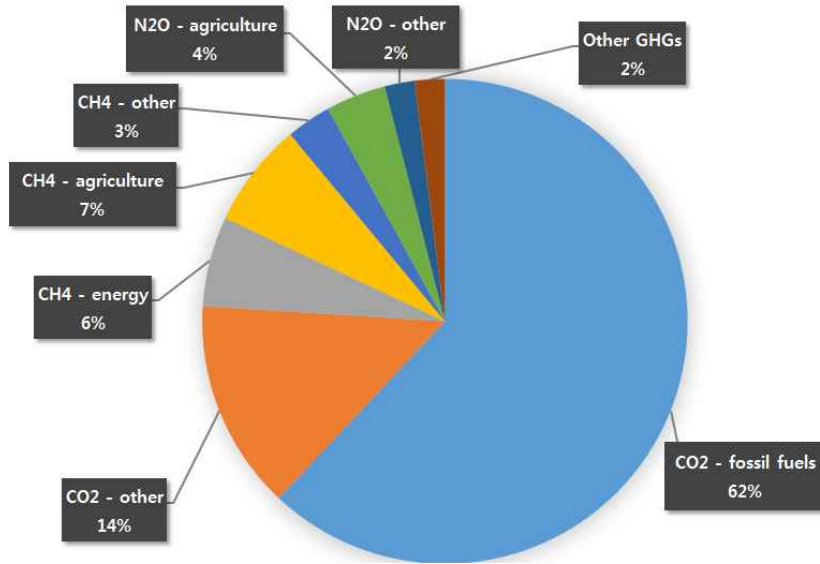
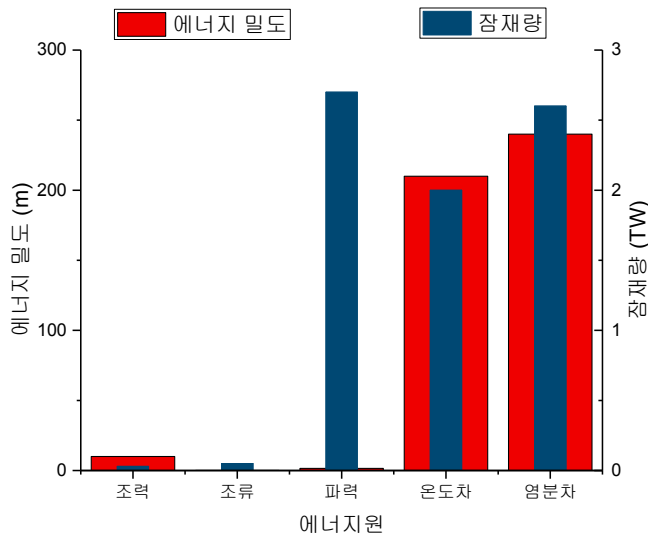


Fig. 2. Global warming gas emissions for 2008 by type and source[2].



에너지원	조력	조류	파력	온도차	염분차
에너지 밀도 (m)	10	0.05	1.5	210	240
잠재량 (TW)	0.03	0.05	2.7	2	2.6

Table. 1. Potential and energy density of ocean energy sources[3].

2. 염분차 발전

염분차 발전은 염분 농도가 다른 두 용액을 사용하여 에너지를 얻어내는 발전 기술이다. 각 용액은 열역학적인 잠재력을 뜻하는 깃스 자유 에너지를 가지며 이 값은 용액의 농도나 온도, 구성 물질 등에 따라 다른 값을 가진다. 농도 차를 가진 두 용액의 깃스 자유 에너지를 각각 A, B라 하고 이 두 용액이 섞였을 때 용액의 깃스 자유 에너지를 C라 하면, 섞이기 전의 A+B값과 섞인 후의 C값은 차이가 나게 된다. 섞이는 과정에서 이 차이만큼의 에너지가 방출되기 때문이며, 이론상 얻을 수 있는 에너지의 양이다(Fig. 3). 즉 이온 종류에 관계없이 농도 차만 나면 에너지를 얻을 수 있으며, 염분이온 농도 차로 인해 방출되는 에너지를 얻어내는 것을 염분차 발전이라 한다. 주로 가장 양이 풍부한 해수와 담수를 이용해 염분차 발전을 하게 되고 더 나아가 농축 염수, 사해 등의 더 높은 농도를 가지는 용액들도 활용 가능하다. 이러한 염분차 발전은 이온교환막, 반투과성 막 등을 통해서 용액이 섞이는 과정을 물이나 이온이 선택적으로 이동하도록 제어하여 에너지를 얻어낸다. 에너지를 얻어내는 방식으로는 여러 가지가 있는데 그 중에서 현재 가장 많이 연구된 방식으로는 역전기투석 방식과 압력지연삼투 방식이 있다.



Fig. 3. Schematic representation of the salinity gradient power.

1) 염분차 발전 방식

먼저 역전기투석 방식은 이온교환막을 통해 이온을 선택적으로 투과시켜 에너지를 얻는 방식이다. 이온교환막은 양이온 교환막과 음이온 교환막 두 종류가 있다. 양이온 교환막은 고분자 매트릭스에 - 전하를 띠는 작용기가 고정되어 같은 전하를 띠는 음이온의 이동은 막고 양이온이 이동하도록 한다. 반대로 음이온 교환막은 고분자 매트릭스에 +전하를 띠는 작용기가 고정되어 음이온만을 선택적으로 투과시킨다. Fig. 4와 같이 이온교환막은 두 전극 사이에 교대로 반복하여 위치시키고 각각의 막 사이에 농도 차가 나는 두 용액(해수, 담수)을 교대로 흘러주면 농도가 높은 용액(해수)의 양이온은 양이온 교환막을 통해, 음이온은 음이온 교환막을 통해 농도가 낮은 용액(담수)으로 이동하게 된다. 이 때 생기는 양이온 교환막 사이에서의 양이온 농도 차이, 음이온 교환막에서의 음이온 농도 차이로 인해 전압이 형성된다. 이렇게 각각의 막에 생성된 전압은 누적되어 두 전극 간 전압 차가 되고 전극용액을 통해 전극반응을 일으킨다. 이 전극반응에 의해 산화전극에서 환원전극으로 전자가 이동하게 되고 이 때 발생하는 전류의 흐름으로 전기에너지를 얻어내는 방식이다.

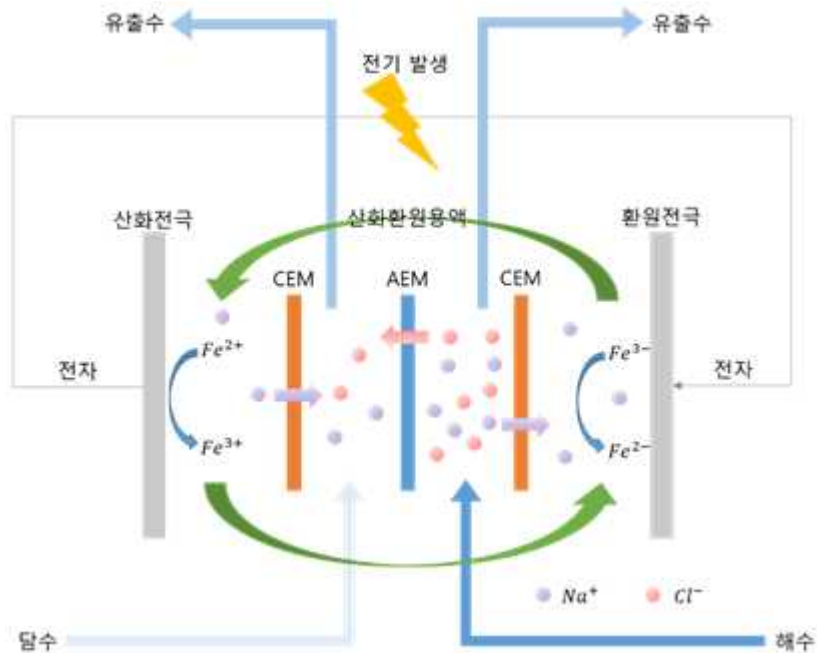


Fig. 4. Electricity generation process of reverse electrodialysis.

압력지연삼투 방식은 물을 선택적으로 투과시키는 반투과성 막을 이용해 에너지를 얻어내는 방식으로, Fig. 5와 같이 농도 차가 나는 두 용액을 두 통로에 각각 흘려준다. 두 용액 사이에 용질 이동은 제한시키고 용매(물)를 이동시키는 반투과성 막을 놓으면 농도가 낮은 쪽에서 농도가 높은 쪽으로 물이 이동하게 된다. 이렇게 이동된 물은 떨어지며 터빈을 돌리게 되고, 이를 통해 전기에너지를 얻어낼 수 있다. 두 방식은 모두 선택적으로 물질을 투과시키는 막을 활용하여, 농도 차가 나는 두 용액에서 일어나는 확산 현상을 제어해 에너지를 얻어내는 방식이다. 그러나 역전기투석 방식은 이온교환막을 사용해 이온의 선택적 이동을 이용하고 압력지연삼투 방식은 용매만 선택적으로 이동시키는 반투과성 막을 사용해 물의 선택적 이동을 이용하는 차이점을 갖는다.

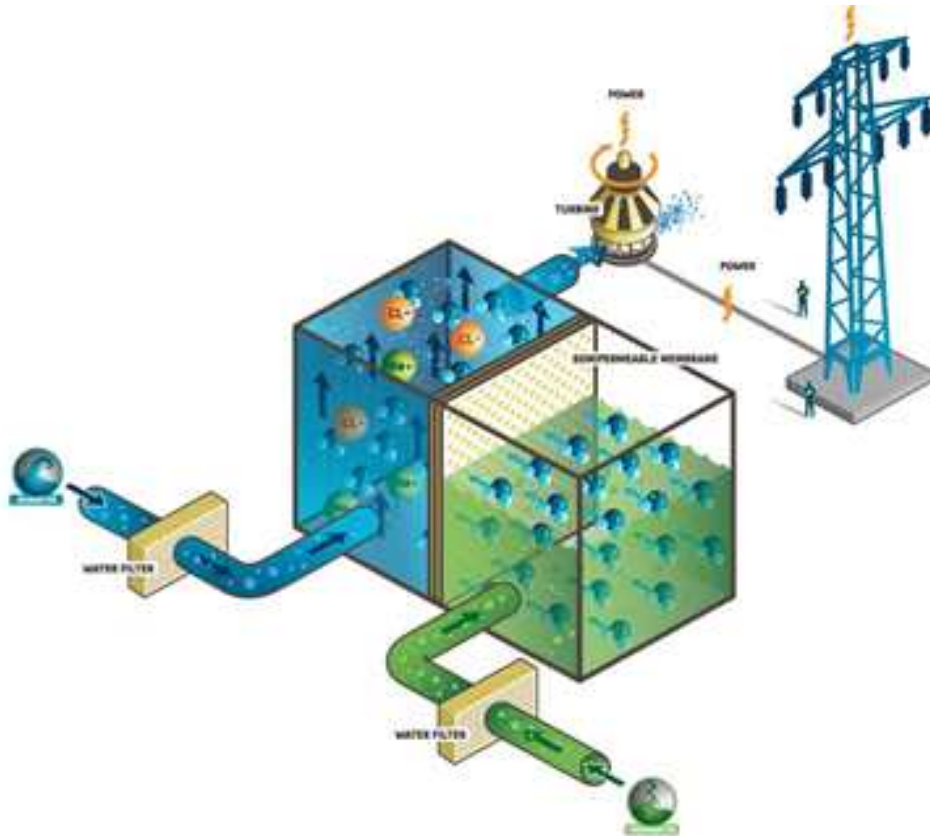


Fig. 5. Electricity generation process of pressure-retarded osmosis[4].

이러한 차이점 때문에 압력지연삼투 방식에 비해 역전기투석 방식이 파울링 현상에 덜 민감할 것으로 예상되며[5], 파울링 현상은 오염 물질이 축적되어 압력 손실을 증가시키거나 막의 성능을 저하시키기 요인이기 때문에 역전기투석 방식에 더 유리한 입지를 가져온다.

보고된 실험들은 압력지연삼투 방식의 전력 밀도(Power density)가 더 높게 측정되었지만 역전기투석 방식에선 전극 반응으로 인한 손실이 반영되며, 압력지연삼투 방식의 터빈에서 발생하는 효율 손실은 반영되어 있지 않다. 또한 일반적으로 역전기투석 실험에서 쓰이는 담수보다 농도가 상당히 낮은 담수 용액을 사용하기 때문에 높은 농도 차를 가지는 등 실험 결과를 얻은 조건이 다르다. 거기다 에너지 효율(Energy recovery = power / theoretical energy)은 고려하지 않은 값이기 때문에 동등한 비교를 할 수 없다. 이러한 이유로 동등한 조건에서 모델링을 통해 energy recovery를 함께 고려하여 두 방식의 성능을 비교한 논문에 따르면 Fig. 6와 같이 해수와 담수를 이용할 경우 역전기투석 방식이 압력지연삼투 방식보다 더 적합하다[5].

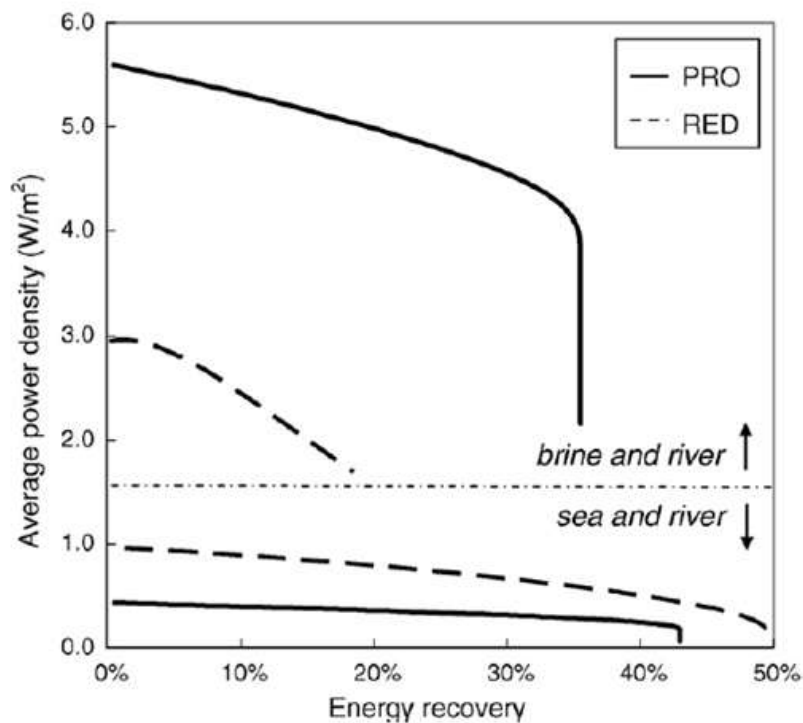


Fig. 6. Calculated average power density and energy recovery for pressure-retarded osmosis and reverse electro dialysis[5].

2) 역전기투석 방식 연구 동향

역전기투석 방식은 1954년 Pattle에 의해서 처음 시작되었으며[6], Fig. 7에 보여지는 바와 같이 초기엔 많은 연구가 이루어지지 않았지만, 2000년대 초부터 연구가 활발히 진행되어왔다. 이는 초기에는 높았던 이온교환막 가격이 막의 개발과 상용화를 통해 점차 낮아졌기 때문이다. 연구가 활발해지는 2000년도 초기엔 주로 전력 밀도를 높이기 위한 연구들이 많이 진행되었다. 전력 밀도에 영향을 주는 요인들로는 Fig. 8의 이온교환막, 유로의 두께, 유로 구성 방식과 Fig. 9에 나타낸 용액 농도, 전극 용액에 따른 산화·환원 시스템 등이 있으며, 이에 대한 다양한 연구들이 이루어져 왔다. 2009년에 Veerman 등은 최적화된 셀 디자인을 통해 처음으로 실제 스택을 사용한 운전에서 0.93 W/m^2 의 높은 전력 밀도를 달성하였다. 상용화된 spacer를 사용해 제작한 스택에서 얻어지는 에너지의 25%가 압력 손실로 인해 감소하였고 이 손실은 주로 스택 입구 형상에 기인하는 것을 보여주었다. 유량을 증가시키면 농도분극 현상을 감소시켜 전력 밀도는 증가하지만, 압력에 의한 에너지 손실 또한 증가하기 때문에 최적 유량은 400 mL/min 으로 나타났다. 또한, 역전기투석 스택 성능 향상을 위한 방안으로 유로를 형성하는 spacer의 open area를 증가시키는 것을 제시하였다. Open area를 크게 한다는 것은 spacer가 이온교환막과 맞닿는 부분이 줄어들어드는 것을 뜻한다. 이를 통해 이온교환 면적(유효 면적)이 커지기 때문에 전력 밀도는 증가하며, 압력에 의한 에너지 손실은 감소한다. 압력 손실의 감소는 더 얇은 두께의 spacer 사용을 가능하게 하고 이를 통해 셀 저항을 낮추어 전력 밀도를 더욱 높일 수 있다[12]. 2011년, Vermass 등은 더욱 적합한 유로 두께를 적용하고 $30\sim 40 \mu\text{m}$ 두께의 더 낮은 저항의 막을 사용하여, 이전에 달성된 전력 밀도보다 두 배 이상 높은 2.2 W/m^2 까지 끌어올렸다. 새로운 성능 향상을 위해 spacer가 없는 스택 디자인을 사용하여 용액을 흘려줄 때 발생하는 압력 손실을 감소시키는 방법을 제시하였고 이를 통해 전력 밀도는 4 W/m^2 이상을 얻을 수 있을 것으로 예측하였다[19]. 2015년, Kim 등은 성능이 더욱 개선된 $26\sim 27 \mu\text{m}$ 두께의 이온교환막과 open area가 더 큰 spacer를 사용해 2.4 W/m^2 의 전력 밀도를 달성하였다. 또한 open area가 다른 spacer들을 사용해 얻은 전력 밀도를 비교하여, open area가 큰 spacer를 사용하였을 때 전력 밀도가 높음을 실험적으로 확인하였다. 2016

년, Moreno 등은 10 μm 의 더욱 얇은 막에서 2.9 W/m^2 의 전력 밀도를 얻어내었다(Table. 2). 동시에 유로 두께를 120 μm 로 하여, 보고된 실험 결과 중 가장 높은 net power density (1.5 W/m^2)를 얻었다. 또한 셀 저항의 많은 부분을 차지하는 담수 유로 저항을 줄이기 위한 방법으로, 주기적으로 담수 유로를 압축시키는 방법을 제시하였다. 이렇게 적합한 스택 조건과 이온교환막 성능 개선에 따라 전력 밀도는 증가돼왔다. 뿐만 아니라 상용화를 위한 연구들도 많이 진행되어지고 있으며, 모의용액이 아닌 실제 용액에서 염화나트륨 이외의 이온이 존재할 때의 영향[26-28]과 오염 물질에 의해 생기는 파울링 현상의 영향, 처리 방식에 대한 연구[29-31] 등이 있다. 모의 용액에는 일가 이온인 Na^+ , Cl^- 만 있으나 실제 용액에서는 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 등의 다가 이온들이 존재하며, 이러한 다가 이온들은 전압을 감소시키고 저항을 증가시켜 전류 밀도를 감소시킨다. 파울링 현상은 이온교환막과 spacer에 발생하는 것으로, 이온교환 면적을 감소시켜 전력 밀도가 낮아지며 압력에 의한 에너지 손실을 증가시킨다. 파울링 현상을 완화시키는 방법으로는 물, 공기, CO_2 포화수를 유로에 흘려주는 방법들이 있다. 또한 실제 용액을 사용한 pilot scale에서의 스택 성능과 장기 운전에 대한 연구결과[32,33]도 보고되고 있으며 현재 pilot scale과 장기 운전에 관해서는 1kW급 scale까지 보고되었고 최대 5개월 동안 연속 장기 운전을 통해 power loss 없이 안정적으로 유지됨을 보였다.

년도	저자	전력밀도 (W/m^2)	유효면적 (cm^2)	유로 두께(μm)	이온교환 막	막 두께(μm)
2009	Veerman et al.	0.93	100	200	FAD,FK D	82
2011	Vermass et al.	2.2	100	100	FKS,FA S	30~40
2015	Kim et al.	2.4	19.6	100	KIER	26~27
2016	Moreno et al.	2.9	100	120	FKS-10, FAS-10	10

Table. 2. Power density increase trend.

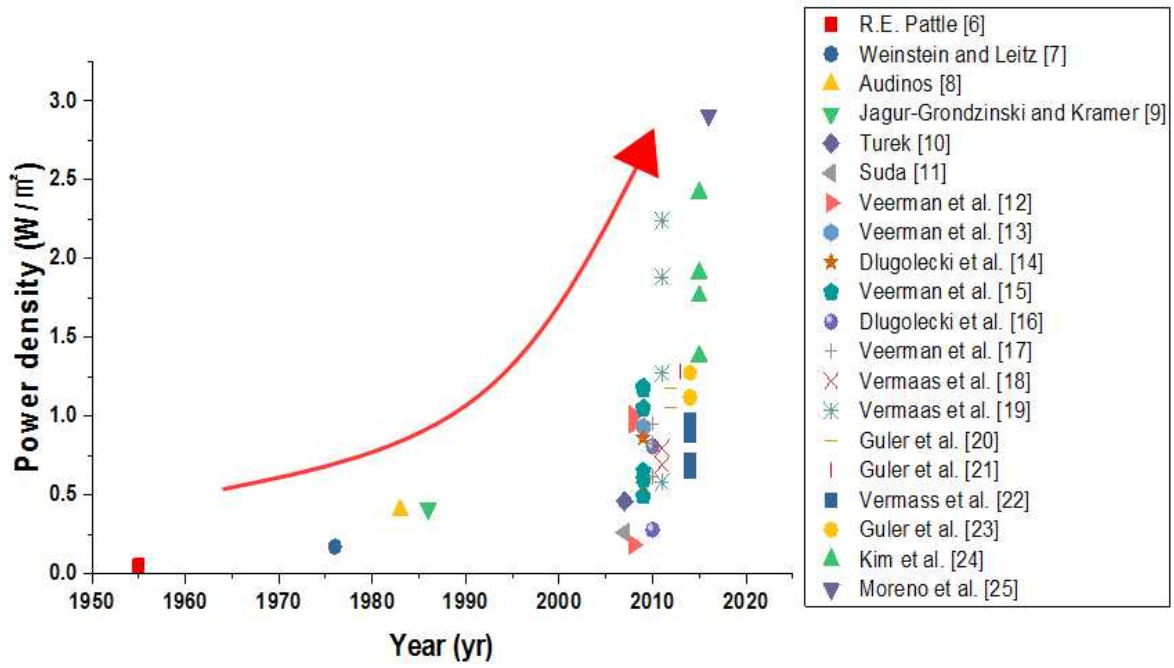


Fig. 7. Power density by year.

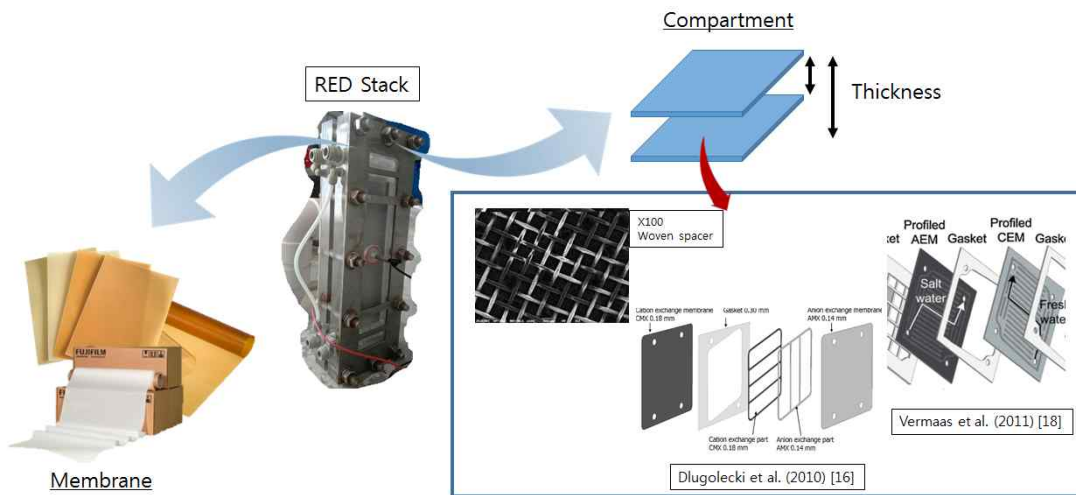
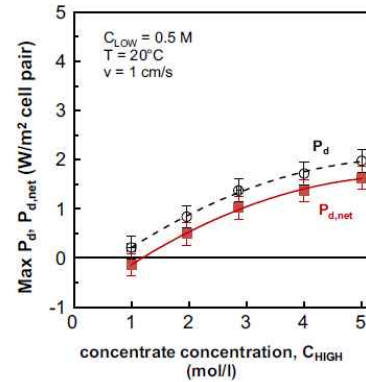


Fig. 8. Factor affecting power density.

Main characteristics of investigated redox processes.

Redox processes (V vs. SHE)	ΔV (V)	Stability of redox species and electrodes
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 0.5 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (0.99 V at pH 2) $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + 0.5 \text{H}_2$ (-0.83 V at pH = 14)	2.4-2.5 ^a	Very high
$\text{Cl}^- \rightarrow 0.5 \text{Cl}_2 + \text{e}^-$ (1.36 V) $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 0.5 \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (-0.83 V at pH = 14)	2.25-2.35 ^a	Very high
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ($E = 0.77$ V)	0.4-0.6 ^b	Very high for pH < 3-4 and in absence of air [11]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($E = 0.356$ V)	0.2-0.4 ^b	Very high in absence of air and light [11]

O. Scialdone et al. (2013) [35]



M. Tedesco et al. (2015) [36]

Fig. 9. Factor affecting power density.

3) 스택 성능 변화 요인

전력 밀도에 영향을 주는 요인들은 막 저항, 유량, 유로 두께 등이 있으며 다음과 같이 전력 밀도에 영향을 준다. 먼저 막 저항에 따른 전력 밀도를 Fig. 10에 나타내었으며, 막 저항이 낮을수록 전력 밀도는 증가한다. 이는 막 저항이 낮을수록 스택 저항이 낮아지기 때문이다. 다음으로 유량에 따른 전력 밀도를 Fig. 11에 나타내었으며 유량이 클수록 전력 밀도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 유량이 클수록 농도 구배를 높게 유지할 수 있어 더 높은 전력 밀도를 얻기 때문이다. 유체가 흐르는 유로 두께는 위와 마찬가지로 전력 밀도에 대해 Fig. 12에 나타내었으며, 유로 두께가 얇을수록 전력 밀도는 증가하는 경향을 보인다. 이는 유로 두께가 얇을수록 스택 저항이 낮아지고, 특히 낮은 전도도로 인해 스택 저항의 대부분을 차지하는 담수 유로의 저항을 감소시키기 때문이다.

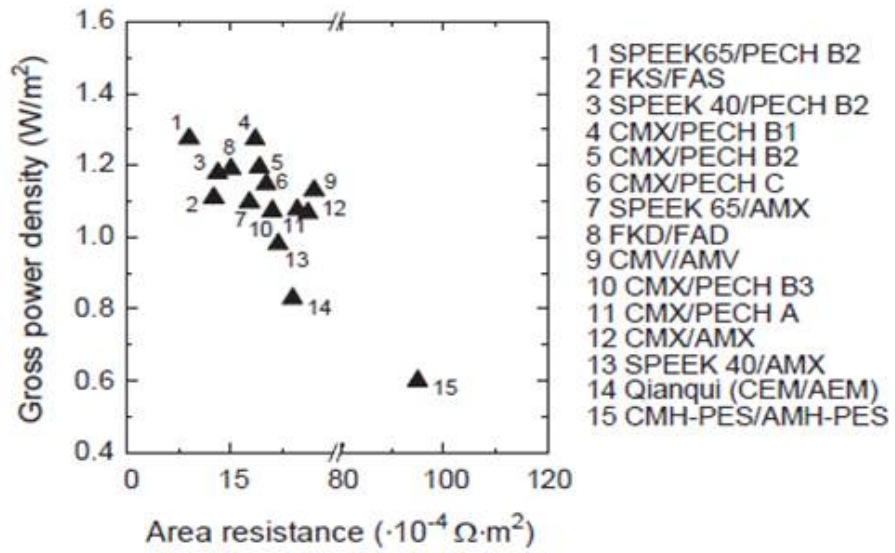


Fig. 10. Power density function of membrane resistance[21].

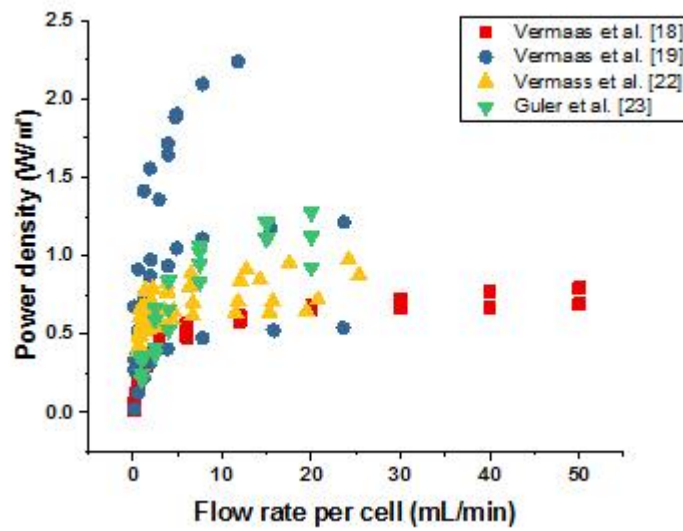


Fig. 11. Power density function of flow rate per cell.

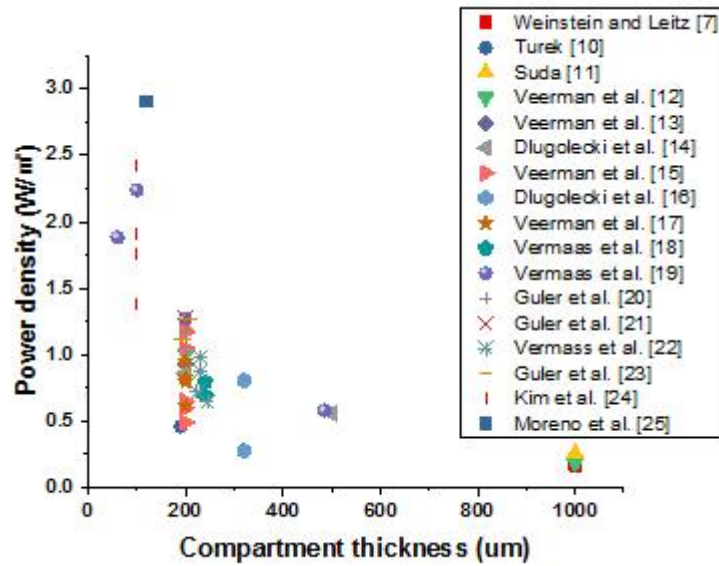


Fig. 12. Power density function of compartment thickness.

하지만 에너지를 얻기 위해 유체를 흘려주는 스택 운전 과정에서 압력 손실은 발생할 수밖에 없으며, 이는 곧 에너지 손실로 이어지기 때문에 중요하게 고려되어야 한다. 따라서 전력 밀도에 영향을 주는 요인들 중 압력에 의한 에너지 손실에 영향을 주는 요인들은 중요하다. 유량과 유로 두께, 유로 길이가 바로 이러한 요인들이며, 유로 두께는 얇을수록 스택 저항이 낮아져 얻는 에너지는 커지지만 동시에 압력에 의한 에너지 손실 또한 증가한다. 따라서 얻어지는 에너지와 압력에 의한 에너지 손실의 차가 가장 큰, 즉 손실을 제외한 실제로 얻을 수 있는 최대 net power 값이 존재한다(Fig. 13). 유량 또한 유로 두께와 마찬가지로 얻어지는 에너지와 압력에 의한 에너지 손실에 영향을 준다. 유량이 높을수록 높은 농도 구배를 유지하기 때문에 얻는 에너지는 커지지만, 압력에 의한 에너지 손실은 증가하므로 그 차이가 최대가 되는 net power 지점이 존재한다(Fig. 14). 유로 길이는 길어질수록 더 많은 에너지를 얻을 수 있지만, 압력에 의한 에너지 손실도 증가하므로 유로 두께와 마찬가지로 net power가 최대가 되는 지점이 존재한다.

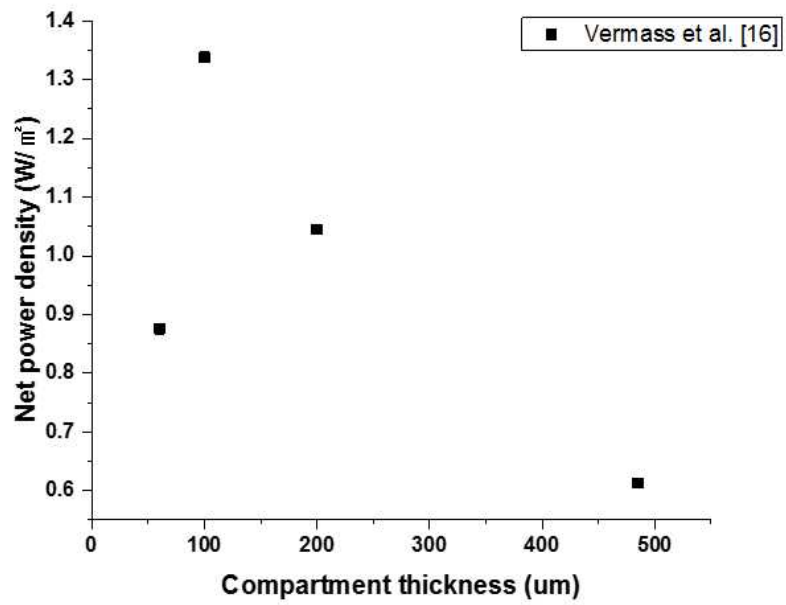


Fig. 13. Max net power density function of compartment thickness[19].

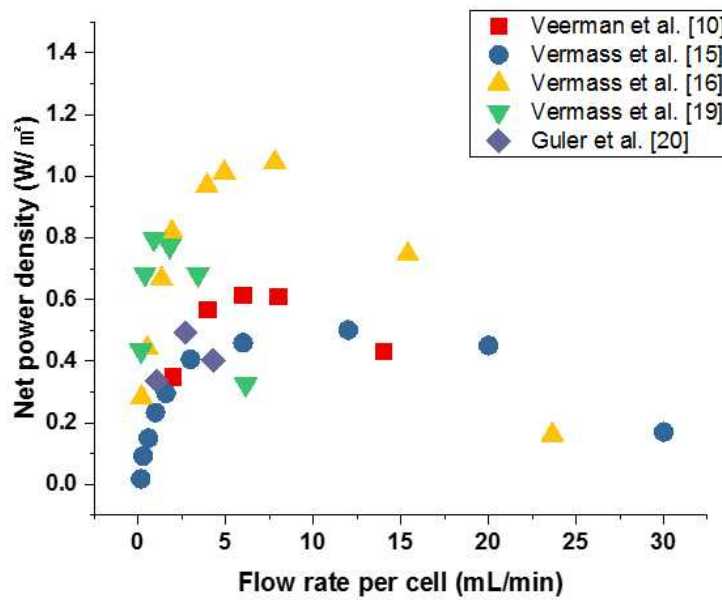


Fig. 14. Net power density function of flow rate per cell.

3. 연구 목적

역전기투석 스택 전력 밀도에 영향을 주는 요인들 중 전속도, 체류시간, 유로 길이 등과 같은 스택 디자인 파라미터들이 있으며 이 파라미터들은 전력 밀도뿐만 아니라 스택 성능을 나타내는 에너지 효율, net power density, net energy efficiency의 여러 가지 항목에 영향을 준다. 동시에 이러한 요인들은 Fig. 15처럼 스택 성능을 나타내는 두 가지 항목의 trade-off 관계에 영향을 준다. 먼저 전속도는 높을수록, 전압 감소를 유발하는 농도 분극 현상(concentration polarization)을 줄여 전력 밀도를 증가시키지만 손실 요인인 pumping power도 증가시켜 두 성능 항목의 trade-off 관계에 영향을 준다. 체류 시간은 길어질수록, 농도 구배가 계속해서 낮아지므로 면적 당 얻는 에너지 값인 전력 밀도는 낮아진다. 하지만 더 많은 에너지를 얻어낼 수 있으므로 에너지 효율은 증가하는 trade-off 관계에 영향을 준다. 이렇게 성능 항목의 trade-off 관계에 영향을 주기 때문에 스택 디자인 파라미터들은 최적 값이 존재하며, 성능 항목들은 스택을 운전할 때 요구되는 비용과 밀접한 관계를 가지기 때문에 스택 디자인 파라미터들은 매우 중요하다. 유로 두께는 얇을수록 스택 저항을 낮추어 power는 증가하지만, 압력에 의한 에너지 감소 요인인 pumping power도 증가하므로 두 항목의 trade-off 관계에 영향을 준다. 이러한 유로 두께에 대해 진행된 실험에서 power와 pumping power를 고려해 net power density에 대한 최적 유로 두께가 100 um에 근접한다는 것이 실험적으로 확인되었다[19]. 유로 길이 또한 길어질수록 얻는 에너지는 증가하나 동시에 압력에 의한 에너지 손실이 발생한다[40]. 동시에 농도 구배는 감소하여 전력 밀도는 낮아지지만 얻어내는 에너지는 증가하므로 에너지 효율은 증가한다. 이처럼 유로 길이는 두 개의 trade-off 관계에 영향을 주기 때문에 중요한 스택 디자인 파라미터 중 하나이며, scale-up과 관련된 중요한 요인이다. 대부분의 역전기투석 실험은 10 cm × 10 cm 크기의 스택에서 이루어졌으며[12-14,20], 상용화를 위해 스택 치수를 늘려(10 cm × 10 cm, 25 cm × 75 cm) 스택 크기와 체류 시간의 영향에 대해 분석한 실험도 진행되었다[40].

그 밖에도 10 cm × 10 cm, 20 cm × 20 cm 두 스택에서의 용액 농도, 선속도, 온도에 따른 영향을 분석한 실험, pilot scale(44 cm × 44 cm)에서의 스택 성능을 평가한 실험 등이 진행되었다[34,36]. 하지만 scale-up 하는데 있어 중요하게 고려돼야 할 유로 길이에 대해 진행된 실험은 없으며, 스택 크기가 다른 실험들은 사용된 이온교환막, 용액 농도 등의 실험 조건들이 다르기 때문에 각 논문들의 결과를 비교하기 어렵다. 더구나 유로 길이를 변화시켜 선속도와 체류 시간에 대해 net power density와 net energy efficiency를 함께 고려한 실험 결과는 아직 없다. 따라서 본 연구에서는 유로 길이와, 선속도를 함께 변화시켜 스택 성능에 대한 영향을 실험적으로 평가, 분석하여 스택을 제작, 운전함에 있어서 우수한 스택 성능을 얻기 위한 스택 디자인 파라미터를 제시하고자 하였다.

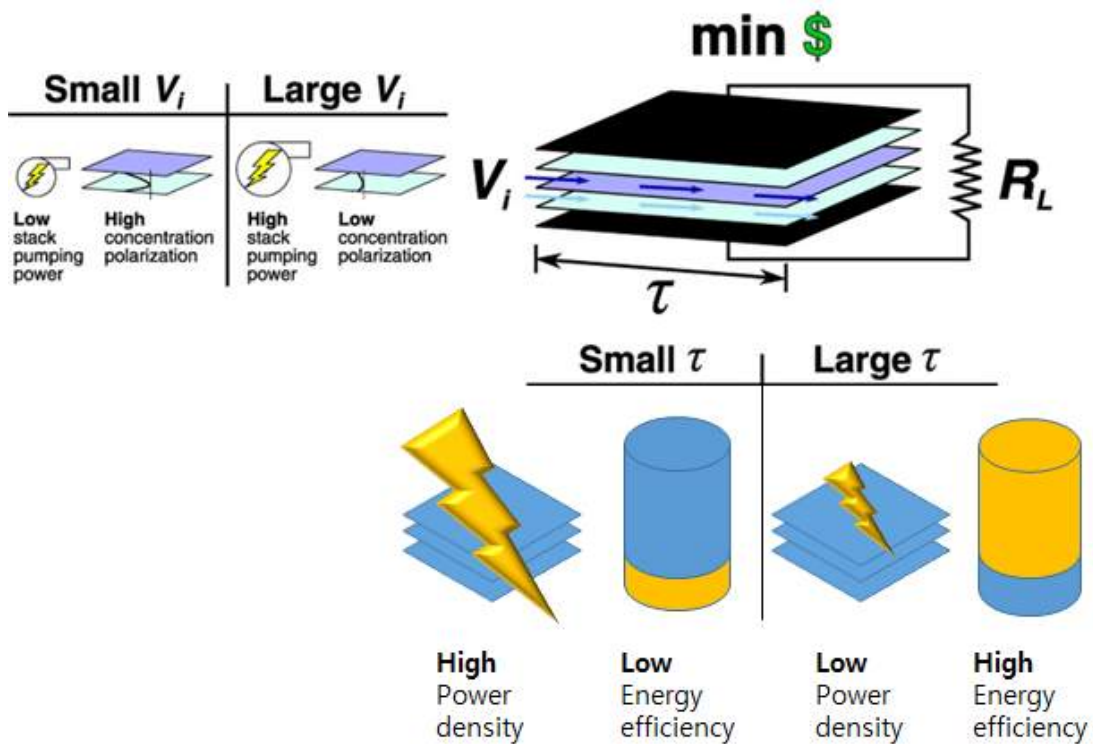


Fig. 15. The primary trade-offs about stack design parameters[29].

II. 실험 방법

1. 실험 시스템 구성 및 실험 방법

실험 시스템은 Fig. 19처럼 60L tank 2개, 500mL 비커, 연동 펌프(Head : Model 77200-690 Drive: S600, Dong Seo Science) 3개, 압력계(S-20, Wika), 유량계(KTM-800, KOMETER) 각각 2개, 역전기투석 스택, DC loader(M9711, Maynuo)로 구성하였다. 모의 해수, 모의 담수는 각각 NaCl(Sodium Chloride, Daejung) 0.53 M, 0.01 M 농도로 용액을 제조하였다. 이렇게 만들어진 용액은 60L tank에서 연동 펌프를 통해 스택으로 흘려주었다. 전극용액은 페르시아나이드 [Potassium ferricyanide(Daejung) 50mM + Potassium ferrocyanide trihydrate(Daejung) 50mM] 50mM 농도의 용액을 제조하여 펌프를 통해 스택에 200mL/min의 유량으로 순환시켜 흘려주었다. 이 때 모의해수, 모의담수를 흘려주는 유량은 서로 동일하게 하였고 각각의 유량과 압력이 초단위로 측정되었다. DC loader는 산화전극과 환원전극에 연결하여 저항을 변화시켜 OCV, I, V, P 값을 측정하였다. 빠른 안정화를 위해 많은 유량을 흘려주고자 432 mL/min의 유량에서 시작하여 324, 216, 108 mL/min의 유량 순서로 실험을 진행하였으며 각각의 고정된 유량에서 스택에 전류가 흐르지 않는 OCV 상태로 안정화를 위해 30분간 흘려주고 OCV 값을 측정한 후 저항을 걸어주었다. 이 때 저항은 각 1분 동안 걸어주었으며 30초 후 전류, 전압이 안정되고 나서 30초 동안 I, V, P를 측정하여 평균값을 취하였다.

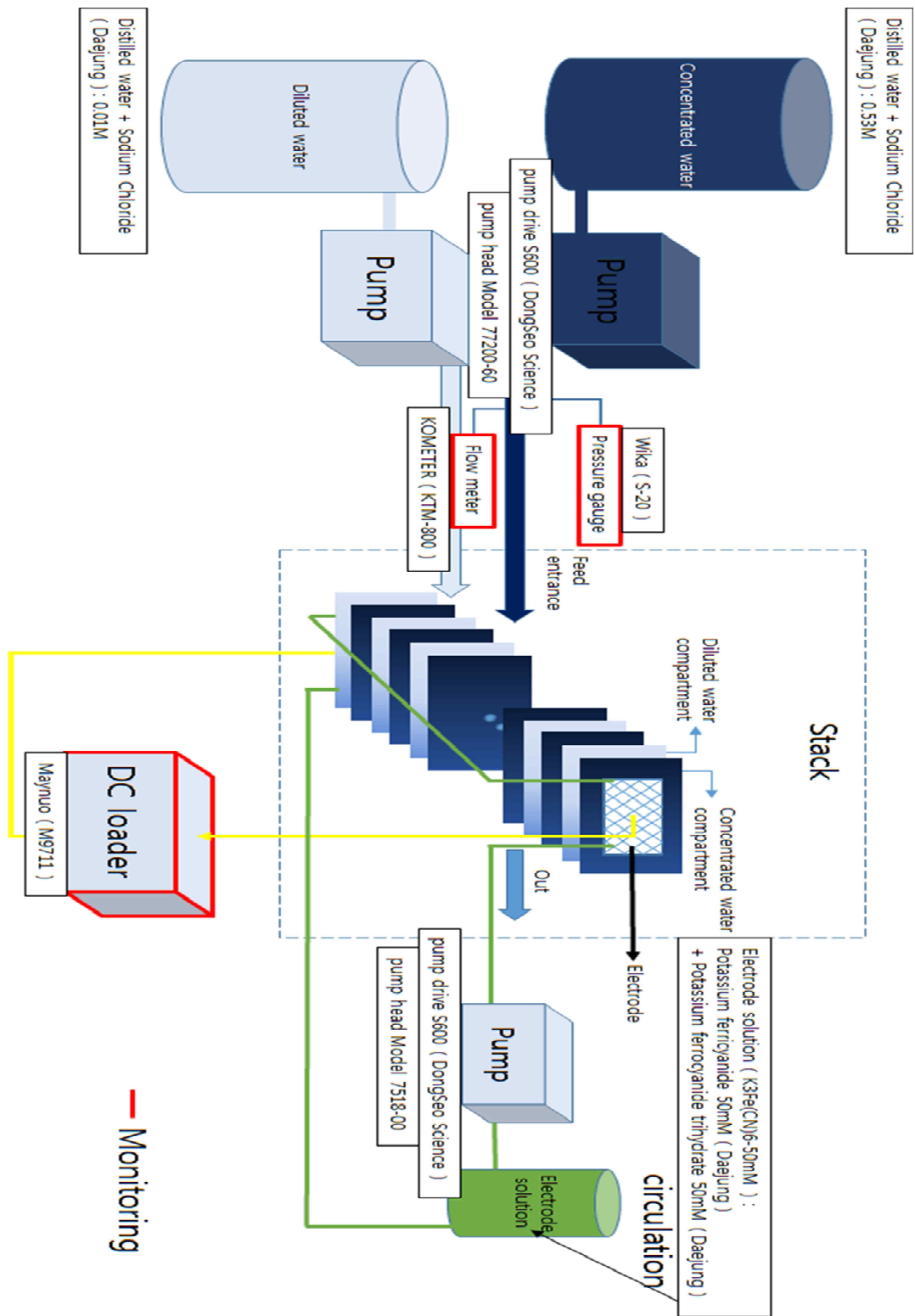


Fig. 16. Experimental system.

2. 스택 구성 요소

실험에 사용된 역전기투석 스택은 50셀로 구성하였다. 셀 단위는 해수유로, 양이온 교환막, 담수유로, 음이온 교환막으로 구성된다. 사용된 양이온 교환막, 음이온 교환막은 FUJI사의 type 1 CEM, AEM이다. 해수유로, 담수유로는 gasket (PTFE, 100 μ m), spacer (Polyester, 100 μ m, DS mesh)로 이루어졌으며 Fig. 16에 나타내었다. gasket은 용액이 외부로 유출되지 않고 해당 유로 층엔 한 가지 농도의 용액만 흐를 수 있도록 하고 다른 농도의 용액은 들어올 수 없도록 막아주는 역할을 하며 spacer는 유로를 유지시켜주며 용액이 유로를 균일하게 흐를 수 있도록 도와주는 역할을 한다. 이온교환막은 물이 닿으면 크기가 늘어나는 스웰링 현상이 있기 때문에 스택에 맞는 디자인으로 차단하기 전에 NaCl 3wt% 용액에 넣어두어 24시간 이상 스웰링시킨 후 차단하여 사용하였다.

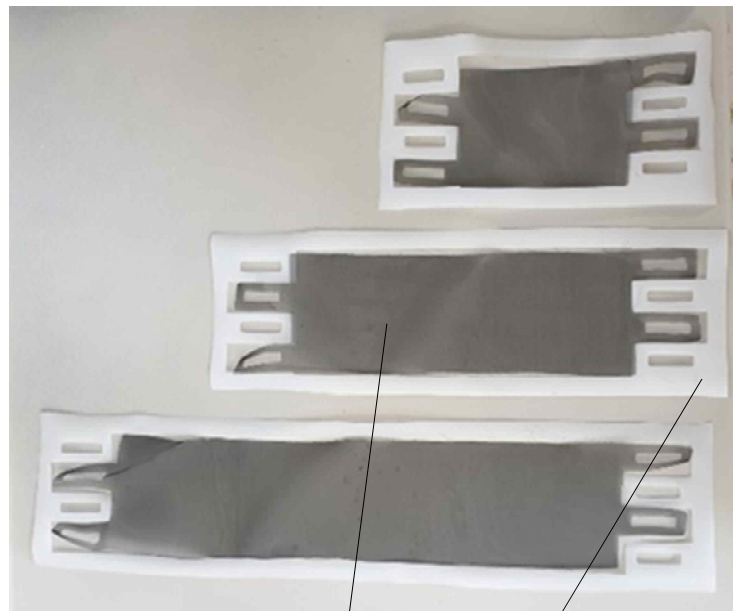


Fig. 17. Spacers and gaskets.

산화, 환원 전극은 Fig. 17에 나타낸 것처럼 백금이 도금된 티타늄 메쉬 타입을 사용하였으며 크기는 스택에 따라 7.2 cm × 10, 20, 30 cm로 하였다. 실험에 사용된 스택 크기는 Fig. 18처럼 유로 길이는 각각 10, 20, 30 cm인 스택 3개가 사용되었으며 가로 길이는 7.2 cm이다.



Fig. 18. Pt-Ti mesh electrode.



Fig. 19. Stacks used in the experiment.

3. 이론적 접근 방법

1) Gibbs free energy of mixing

깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)는 계에서 얻어낼 수 있는 에너지이며 이상 용액에서의 깁스 자유 에너지는 식 (1)로 나타낼 수 있다. G 는 깁스 자유 에너지(J/mol), μ_i 는 용액 속 i 성분의 화학적 포텐셜(J/mol), n_i 는 용액 속 i 성분의 몰 수 이다. 여기서 화학적 포텐셜은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며

$$G = \sum \mu_i \cdot n_i \quad (1)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + \bar{V}_i \Delta p + RT \ln x_i + z_i F \Delta \varphi \quad (2)$$

식 (2)에서 μ_i^0 는 i 성분의 표준 화학적 포텐셜(J/mol), Δp 는 압력 변화 (Pa), \bar{V} 는 몰부피(m³/mol), R 은 기체 상수(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T 는 절대 온도(K), x_i 는 i 성분의 몰분율, z_i 는 이온의 원자가(-), F 는 Faraday constant(96485 C/mol), $\Delta \varphi$ 는 전압 변화(V)이다. 두 용액이 섞일 때 압력 변화나 전하 이동은 없으므로 식 (2)는 다시 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) \quad (3)$$

Fig. 20와 같이 농도 차가 나는 두 용액이 섞이면 에너지가 방출된다. 이는 섞이기 전 각 용액의 깁스 자유 에너지 합에서, 섞인 용액의 깁스 자유 에너지로의 변화량이며 식 (4)와 같이 나타낸다.

$$\Delta G_{mix} = \sum_i (C_{i,c} V_c RT \ln(x_{i,c}) + C_{i,d} V_d RT \ln(x_{i,d}) - C_{i,b} V_b RT \ln(x_{i,b})) \quad (4)$$

위 식과 같이 농도 차가 나는 두 용액이 섞일 때 깁스 자유 에너지는 방출되며 이 방출되는 에너지를 역전기투석 방식에서는 이온교환막을 통한 선택적 이온 이동 제어 방법으로 에너지를 얻어낼 수 있다.

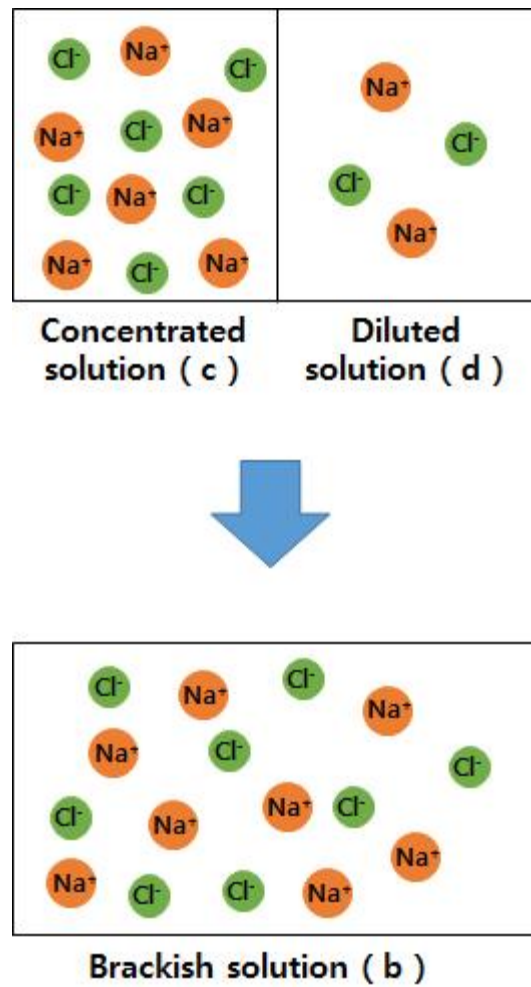


Fig. 20. The mixing of a concentrated and a diluted solution.

2) OCV (Open Circuit Voltage)

OCV는 전류가 흐르지 않을 때의 스택의 전압으로 스택의 잠재력을 가늠할 수 있는 척도 중 하나로 식 (5)에서처럼 양이온 교환막과 음이온 교환막에서의

전압의 합과 셀 수의 곱으로 나타내고 N_{cell} 은 셀 수, α 는 선택도(permeability)를 뜻한다. 선택도는 이온교환막의 특성 중 하나이다. 실제 이온교환막은 완벽하지 않기 때문에 양이온 교환막을 통해 양이온이 아닌 일부 음이온만이 넘어가기도 하며, 이를 나타낸 값이다. 예를 들면 10개 이온이 이동하는데 음이온이 3개가 이동한다면 선택도는 0.7이 된다. R 은 기체 상수이며, $T(K)$ 는 절대 온도, F 는 Faraday constant(96485 C/mol), γ 는 활동도 계수(activity coefficient), C 는 농도(mol/L)이다. 전류가 흐르지 않는 상태에서도 유체가 흐르며 이온이 이동하여 농도 구배는 변하기 때문에 OCV 값도 변화하며, 초기 유입 용액 농도 구배에 해당하는 OCV보다 감소한다. 따라서 유로 길이나 유량에 따라 농도변화 양상이 달라지기 때문에 주로 농도 구배 향이 OCV에 영향을 주는 주 요인이 된다.

$$E_{OCV} = N_{cell} \cdot \left[\alpha_{CEM} \frac{R \cdot T}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{sea}^{Na} \cdot C_{sea}}{\gamma_{river}^{Na} \cdot C_{river}}\right) + \alpha_{AEM} \frac{R \cdot T}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{sea}^A \cdot C_{sea}}{\gamma_{river}^A \cdot C_{river}}\right) \right] \quad (5)$$

3) 전력 밀도 (Power density)

전력 밀도는 스택의 총 면적 당 얻는 에너지를 나타내며 이 값이 높을수록 막 비용과 스택 비용 면에서 경제적이며, 스택의 성능을 평가하는 지표로 식 (6)과 같이 얻은 에너지를 사용된 스택 막의 총 면적 $A(m^2)$ 으로 나누어 준 값이다. 여기서 $P(W)$ 는 전압과 전류의 곱으로 나타낼 수 있고, 전압은 다시 전류와 저항의 곱으로 나타낼 수 있으므로 식 (7)처럼 나타낼 수 있다.

$$P_d = P/A \quad (6)$$

전류는 식 (8)과 같이 OCV와 외부 저항 $R_{external}(\Omega)$, 내부 저항 $R_{internal}(\Omega)$ 으로 나타낼 수 있으며 식 (7)에 대입하여 정리하면 식 (9)처럼 OCV, $R_{external}$, $R_{internal}$ 으로 나타난다.

$$P = VI = (IR)I = I^2R \quad (7)$$

$$I = \frac{OCV}{(R_{external} + R_{internal})^2} \quad (8)$$

$$P = OCV^2 \cdot \frac{R_{external}}{(R_{external} + R_{internal})^2} \quad (9)$$

외부 저항에 따라 흐르는 전류가 달라지므로 내부 저항도 변하여 전력 밀도 값에 영향을 주며, 일반적으로 스택 내부 저항과 외부 도선을 통해 걸어주는 저항이 같을 때 전력 밀도는 최대가 된다고 알려져 있으며 식 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$P_{max} = \frac{OCV^2}{4R} (at R = R_{external} = R_{internal}) \quad (10)$$

4) 에너지 효율 (Energy efficiency)

에너지 효율은 스택 성능을 평가하기 위한 또 하나의 항목으로, 농도차가 나는 두 용액에서 이론적으로 얻을 수 있는 에너지에 대해 실제 얻은 에너지를 나타낸다. 효율이 높을수록 동일 용액에서 더 많은 에너지를 얻어내므로 물의 운반 비용, 전처리 비용 면에 있어서 경제적이다. 식으로 나타내면 식 (11)과 같으며

$$\eta = \frac{P}{X_i} \times 100(\%) \quad (11)$$

X_i 는 이론적으로 얻을 수 있는 에너지(W)이며 식 (12)처럼 나타낼 수 있다.

$$X^i = 2RT[\phi_{river} C_{river} \ln \frac{C_{river}}{C_M} + \phi_{sea} C_{sea} \ln \frac{C_{sea}}{C_M}] \quad (12)$$

여기서 R 은 기체 상수, T 는 절대 온도, Φ 는 유량(m^3/s), C 는 농도(mol/m^3)이며 첨자 sea 는 해수, $river$ 는 담수를 뜻하며 C_M 은 평형 농도로 식 (13)과 같이 나타낸다.

$$C_M = \frac{\Phi_{river} C_{river} + \Phi_{sea} C_{sea}}{\Phi_{river} + C_{sea}} \quad (13)$$

5) Net power density & net energy efficiency

역전기 투석 스택을 운전하는데 있어서 용액을 흘려줄 때 압력 손실이 발생하게 되며 이를 고려해 주어야한다. 이 때 걸리는 압력에 의해 손실되는 에너지인 pumping power는 식 (14)처럼 압력과 유량의 곱으로 나타낸다.

$$P_{pumping} = Q_{sea} \cdot \Delta p_{sea} + Q_{river} \cdot \Delta p_{river} \quad (14)$$

여기서 $P_{pumping}$ 은 pumping power(W)이며 Δp 는 압력 강하(Pa)이다.

따라서 앞서 고려한 성능 평가 항목을 다시 압력과 함께 고려하면 net power density, net energy efficiency로 나타낼 수 있으며 식 (15),(16)와 같다.

$$P_{d,net} = (P - P_{pumping})/A \quad (W/m^2) \quad (15)$$

$$\eta_{net} = \frac{P - P_{pumping}}{X^i} \times 100 \quad (\%) \quad (16)$$

6) R_p & $R_{p.net}$ 및 성능 평가 방법

trade-off 관계에 있는 성능 항목들은 두 항목을 곱한 값인 R_p (response product)를 사용하여 평가하였다[13],[38]. R_p 는 두 성능 항목을 동시에 평가하기 위한 항목으로, 먼저 사용된 논문에서는 전력 밀도와 thermodynamic efficiency(유출수의 이론 에너지도 고려한 효율)를 곱하여 두 항목을 동시에 평가하였다. 본 논문에서도 위와 같은 방식으로 전력 밀도와 에너지 효율을 곱하여 R_p 로 나타내 스택 성능을 평가하였고, net power density, net energy efficiency 또한 동일한 방법으로 $R_{p.net}$ 으로 나타내어 평가하였다. 그 다음 이론식을 적용하여 동일하게 R_p 값과 $R_{p.net}$ 값을 구하여 비교, 분석하였다.

이론적 분석을 위해 사용된 식들은 다음과 같다. 식 (5,17-29)

먼저 OCV를 구하기 위한 식으로

$$E_{OCV} = N_{cell} \cdot \left[\alpha_{CEM} \frac{R \cdot T}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{sea}^{Na} \cdot C_{sea}}{\gamma_{river}^{Na} \cdot C_{river}}\right) + \alpha_{AEM} \frac{R \cdot T}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{sea}^{\alpha} \cdot C_{sea}}{\gamma_{river}^{\alpha} \cdot C_{river}}\right) \right] \quad (5)$$

Debye-Huckel 식으로부터 확장된 활동도 계수를 나타낸 식 (17)

$$\gamma = \exp\left[\frac{-0.51z^2\sqrt{I}}{1+(A'/305)\sqrt{I}}\right] \quad (17)$$

I 는 이온강도이며 A' 은 유효 수화 이온 반경(pm)으로 각 이온별로 그 값은 다음과 같다. $A'_{Na^+} = 450pm$, $A'_{\alpha^-} = 300pm$ [30]

이온 강도는 식 (18)과 같이 구할 수 있다.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = C \quad (18)$$

이렇게 구해진 OCV 상태의 스택에 전류가 흐르면 E_{OCV} 값에서 감소된 스택

전압 $U(V)$ 를 가지게 되는데 식 (19)과 같이 나타낼 수 있다.

$$U = E_{OCV} - \eta_{\Delta C} - \eta_{BL} - R_{ohmic} \cdot j \quad (19)$$

여기서 $\eta_{\Delta C}(V)$ 는 유체의 벌크 농도의 변화에 따른 전압 감소 요인이며, $\eta_{BL}(V)$ 은 경계층에서의 농도 변화로 인한 전압 감소 요인이다. j 는 전류 밀도(A/m^2)이며 R_{ohmic} 은 옴의 법칙을 따르는 저항 요인으로 바로 뒤에서 다시 설명하겠다.

경계층에서의 농도 변화로 인한 전압 감소와 벌크 농도 변화로 인한 전압 감소 항은 전류 밀도로 나누면 식 (20)처럼 저항으로 나타낼 수 있는데 이 두 저항을 옴의 법칙을 따르지 않는 non-ohmic 저항이라고 부른다.

$$U = E_{OCV} - (R_{ohmic} + R_{\Delta C} + R_{BL}) \cdot j \quad (20)$$

먼저 옴의 법칙을 따르는 R_{ohmic} 저항은 식 (21)처럼 막의 저항과 유로 저항, 그리고 전극 저항으로 나타낼 수 있다.

$$R_{ohmic} = \frac{N_m}{2} \left(\frac{R_{AEM}}{1-\beta} + \frac{R_{CEM}}{1-\beta} + \frac{h_{sea}}{\varepsilon^2 \cdot \kappa_{sea}} + \frac{h_{river}}{\varepsilon^2 \cdot \kappa_{river}} \right) + R_{electrodes} \quad (21)$$

N_m 은 막의 수, $R_{AEM}(\Omega \cdot m^2)$, $R_{CEM}(\Omega \cdot m^2)$ 은 각각 음이온, 양이온 교환막 저항이며 $h(m)$ 는 유로 두께이고 ε 는 스페이서의 기공도, β 는 mask fraction으로 무차원 수이며 유로 안의 스페이서 기공도가 0이면 이 값은 1이 되며, 기공도가 1이면 이 값은 0이 된다[39]. 셀 수가 많은 경우 전극의 저항은 상대적으로 미미해지기 때문에 무시할 수 있다.

$R_{\Delta C}$ 값은 식 (22)으로 나타낼 수 있으며

$$R_{\Delta C} = \frac{N_m}{2} \cdot \alpha \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot j} \ln \left(\frac{A''_{river}}{A''_{sea}} \right) \quad (22)$$

A''_{river} , A''_{sea} 는 각각 식 (23),(24)를 통해서 나타낸다.

$$A''_{river} = 1 + \frac{j \cdot t_{res}}{F \cdot \varepsilon \cdot h_{river} \cdot C_{river}} \quad (23)$$

$$A''_{sea} = 1 - \frac{j \cdot t_{res}}{F \cdot \varepsilon \cdot h_{sea} \cdot C_{sea}} \quad (24)$$

여기서 $t_{res}(s)$ 는 체류 시간이다.

R_{BL} 값은 용액 경계면에서 속도 전단에 반비례한다고 볼 수 있기 때문에 제시된 논문[39]에 의하면 식 (25)으로 나타낼 수 있다.

$$R_{BL} = \frac{N_m}{2} (a \cdot t_{res} \frac{h}{L} + b) \quad (25)$$

a, b 는 상수이며 실험값을 통해 구할 수 있다.

다음으로 압력 손실 $\Delta p(\text{pa})$ 에 관해 식 (26)로 나타낼 수 있으며

$$\Delta p = \frac{K_p \mu' l v_i}{h_d^2} \quad (26)$$

K_p 는 실험 결과를 통한 피팅 값이며 μ' 은 동점도이며 $8.94 \times 10^{-4} \text{kg/m} \cdot \text{s}$ 값을 사용하였고 $l(m)$ 은 유로 길이, $v_i(m/s)$ 는 선속도이다.

$P_{d,pumping}$ 은 압력 손실과 유량을 곱하여 멤브레인의 총면적으로 나누어 구할 수 있으며 식 (27)와 같이 나타낸다

$$P_{d,pumping} = \frac{2 \cdot \Delta p \cdot Q}{A} \quad (27)$$

지금까지 전개한 식 (5,17~27)을 통해 $P_{d,net}$ 을 식 (28)을 통해 얻을 수 있으며

$$P_{d,net} = \frac{E_{OCV} \cdot j - (R_{ohmic} + R_{\Delta C} + R_{BL}) \cdot j^2}{N_m} - P_{d,pumping} \quad (28)$$

$R_{p,net}$ 값은 식 (15),(16)을 결합한 식(29)을 통해서 얻을 수 있다.

$$R_{p,net} = P_{d,net}^2 \cdot \frac{A}{X^i} \quad (29)$$

III. 결과 및 고찰

1. 선속도, 길이에 따른 OCV 변화

선속도에 대한 OCV값을 길이별로 Fig. 21에 나타내었다. OCV 값을 초기 유입 용액 농도로 식을 계산하면 농도 구배 변화가 반영 되어있지 않기 때문에 선속도에 관계없이 일정하다. 하지만 실제로는 전류가 흐르지 않는 OCV 상태에서 농도 구배로 인해 전압이 형성 될 때 이온이 이동함에 따라 농도도 변하게 되므로 OCV값은 변하기 때문에 이론값과 실험값은 차이가 난다. 선속도가 낮을수록,

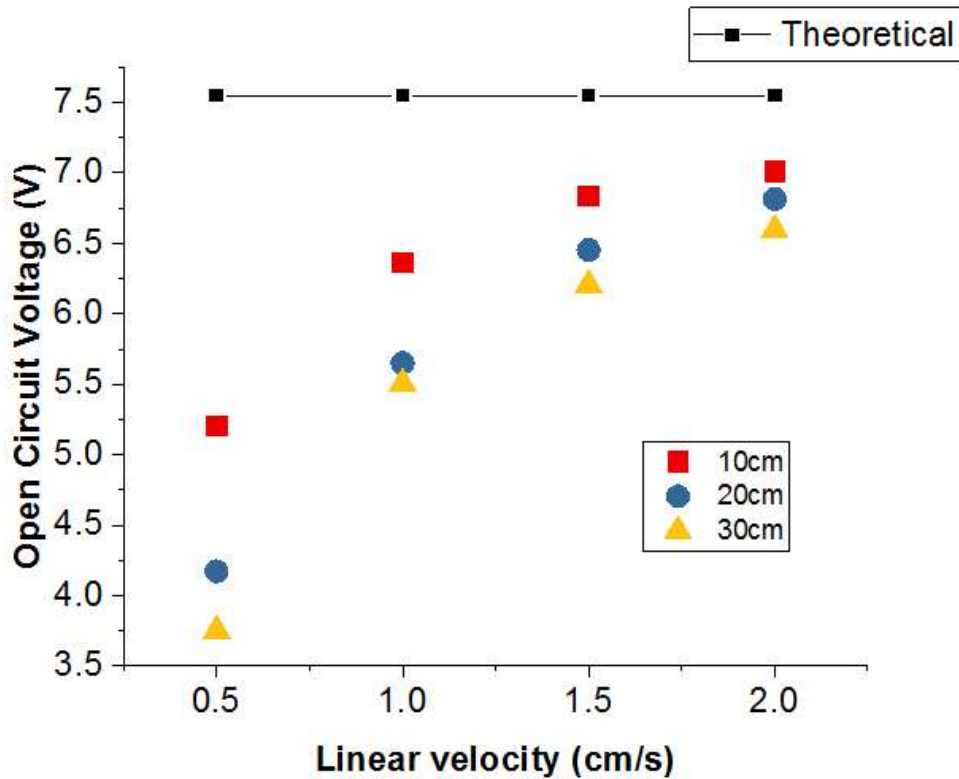


Fig. 21. Effect of the linear velocity on the open circuit voltage at different flow path lengths.

길이가 길어질수록 OCV 값은 감소한다. 이는 선속도가 낮을수록 이온 이동이 많이 이동함에 따라 Fig. 22에서처럼 농도 변화는 더 커지고 농도 구배가 감소하기 때문이다. 또한 길이가 길어질수록 Fig. 22에서처럼 농도 구배가 감소하기 때문에 OCV가 감소한다.

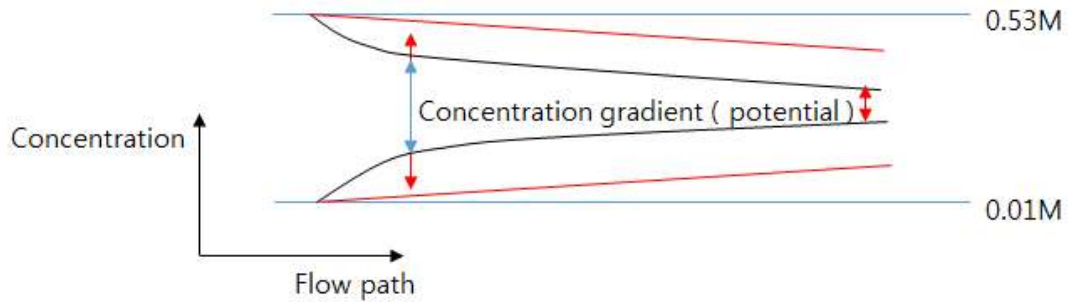


Fig. 22. Concentration change along the flow path
at different linear flow velocity.

2. 전력 밀도와 에너지 효율

1) 선속도, 길이, 체류 시간에 따른 전력 밀도 변화

전력 밀도는 선속도에 대해 OCV 값과 비슷한 경향을 띄며, 선속도가 높을수록 증가한다. 또한 길이가 길어질수록 농도 변화는 더 커지기 때문에 늘어난 길이 구간에서의 농도 구배가 낮아짐에 따라 전력 밀도도 감소한다(Fig. 23).

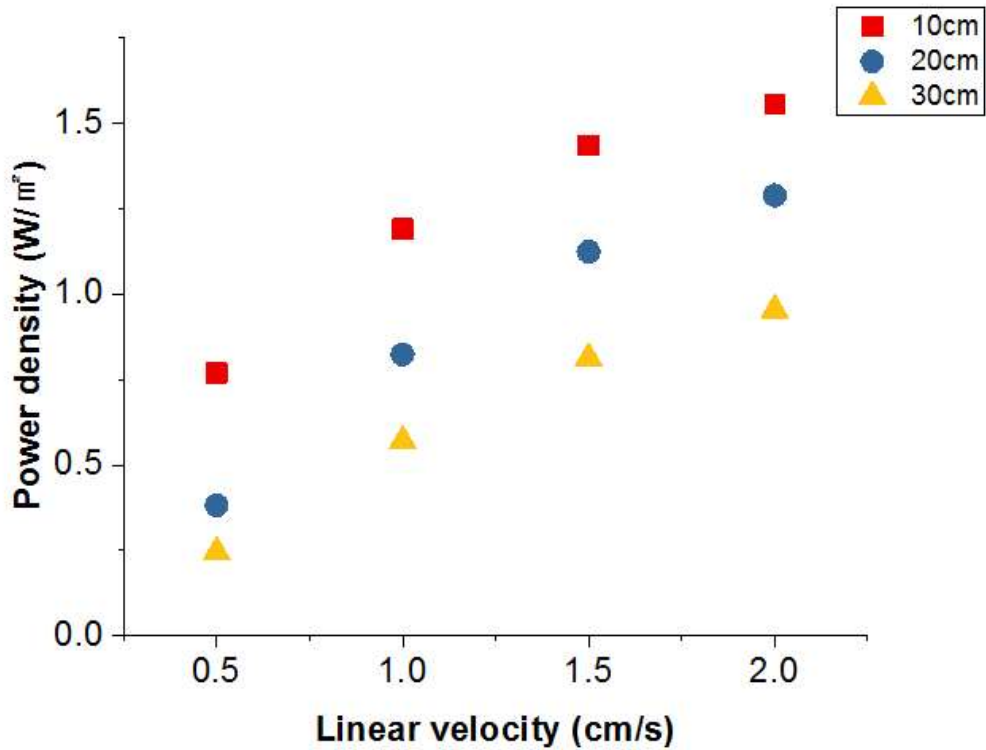


Fig. 23. Effect of the linear velocity on the power density at different flow path lengths.

체류 시간은 스택을 유체가 한 번 흘러 지나가는데 걸리는 시간으로 식 (30)처럼 유로 길이를 선속도로 나누어 나타낼 수 있다. 선속도, 길이에 따라 각각 일정한 경향은 있으나 값들이 다르기 때문에 한 눈에 볼 수 있게 길이와 선속도가 반영된 값인 체류 시간에 대해 전력 밀도를 나타내었다. 체류 시간에 대해 전력 밀도를 Fig. 24에 나타내었다. 그래프를 보면 길이와 선속도에 관계없이 체류시간에 대해 하나의 일정한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 또한 체류시간이 증가할수록 전력 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 체류 시간이 길어짐에 따라 농도 변화가 커지므로 농도 구배가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 경향은 다른 논문에서도 확인할 수 있고 실험이 잘 된 것으로 볼 수 있으며 전력 밀도는 체류 시간에 따라 주요한 영향을 받음을 알 수 있다.

$$t = \frac{L}{v} \quad (30)$$

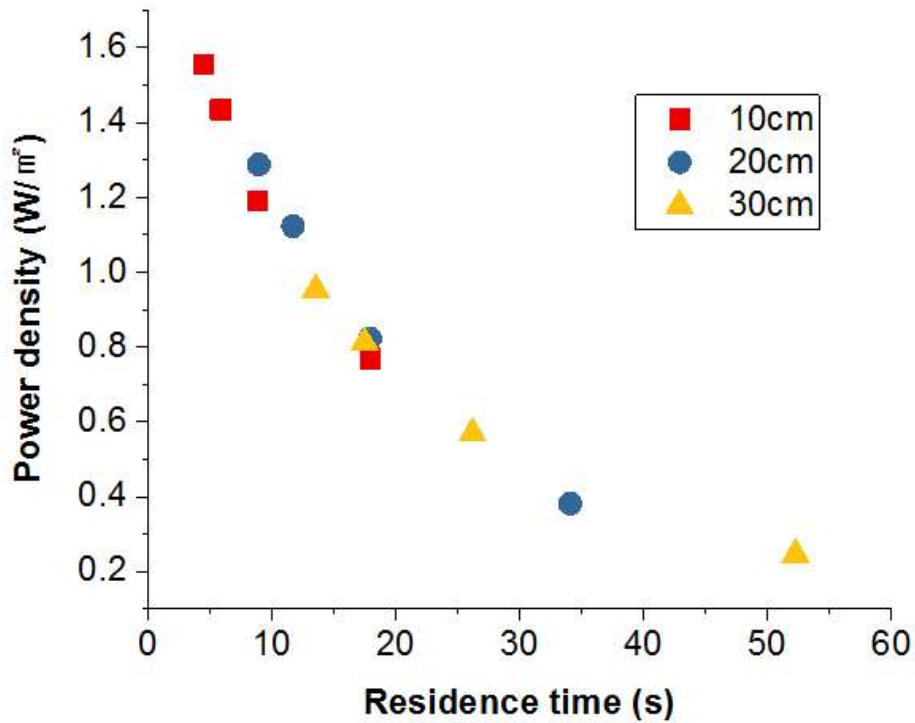


Fig. 24. Effect of the residence time on power density at different flow path lengths.

2) 선속도, 길이, 체류 시간에 따른 에너지 효율 변화

서로 다른 유로 길이 스택에서의 선속도에 대한 에너지 효율을 Fig. 25에 나타내었다. 선속도가 증가할수록 유체가 스택을 지나감에 따른 농도 변화는 감소하기 때문에 이론 에너지에 비해 실제 얻은 에너지는 작아져 에너지 효율은 감소한다. 유로 길이가 길어짐에 따라서는 농도 변화가 커지기 때문에 더욱 많은 에너지를 얻을 수 있고 이에 따라 에너지 효율은 증가한다. 하지만 0.5 cm/s 선속도에서는 위의 두 경향과 다르다. 이는 co-ion 현상과 삼투 현상에 의한 에너지 손실 때문인 것으로 판단되며 선속도가 낮을 때 co-ion 현상과 삼투 현상의 영향이 커짐에 따라 얻는 에너지가 감소하는 것으로 알려져 있다[40].

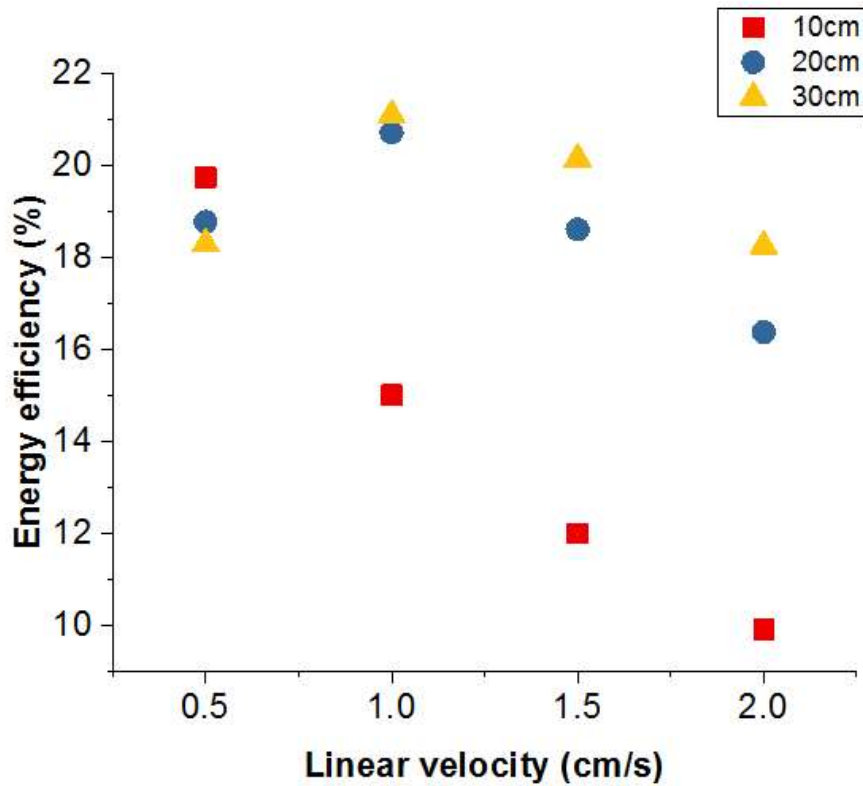


Fig. 25. Effect of the linear velocity on the energy efficiency at different flow path lengths.

에너지 효율을 체류 시간에 대해서 Fig. 26처럼 나타내었다. 체류 시간이 길어질수록 선속도와 길이에 관계없이 전력 밀도와 비슷하게 하나의 경향을 보여주며, 체류 시간은 스택 성능을 평가하기 위한 중요한 스택 디자인 파라미터라고 판단된다. 체류 시간이 길어질수록 이온 이동은 더 많이 일어나고 그 결과 효율은 증가하지만 일정 체류 시간 이후로는 감소하는데 이는 Fig. 25의 선속도 0.5 cm/s 에서처럼 체류 시간이 낮아짐에 따라, co-ion 현상과 삼투 현상이 커짐에 의한 에너지 손실이 발생하기 때문인 것으로 판단된다.

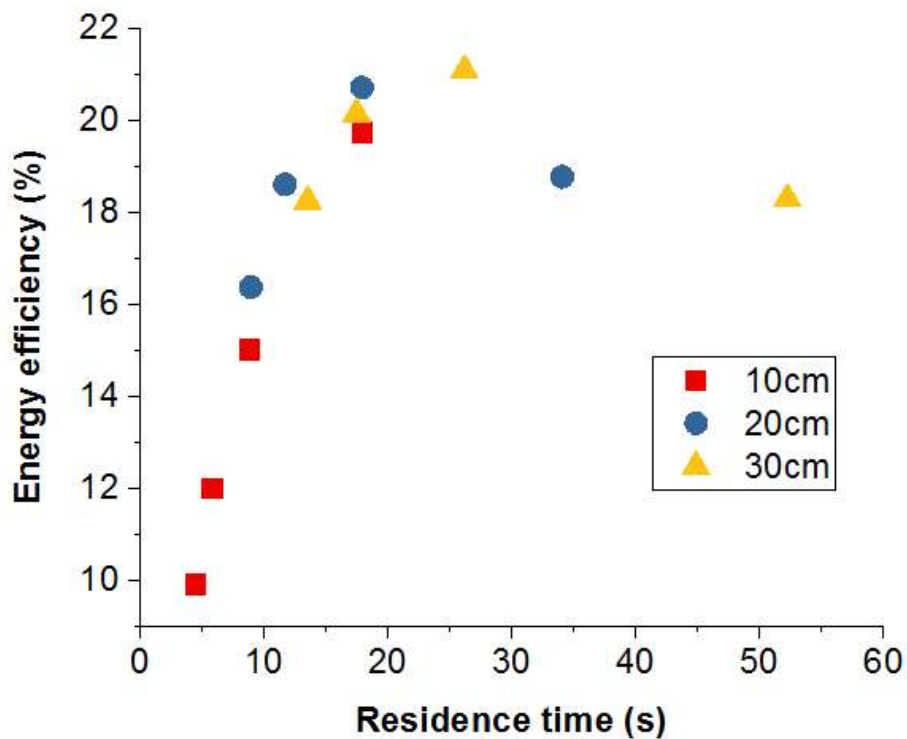


Fig. 26. Effect of the residence time on energy efficiency at different flow path lengths.

3. R_p 에 의한 스택 성능 평가

앞서 설명한 바와 같이 서로 상반되는, trade-off 관계에 있는 두 가지 성능항목을 동시에 평가하기 위해서 두 값을 곱한 R_p 값으로 디자인 파라미터에 따른 스택 성능을 평가, 비교하였다. 또한 이론식을 통해서도 동일한 방법으로 R_p 값을 비교하여 Fig. 27로 나타내었다. 이론값과 실험값의 경향은 비슷하였으며, 이론식에서는 co-ion 현상과 삼투 현상이 고려되지 않았고 농도 분극 저항이 체류 시간이 길어짐에 따라 오차가 커지기 때문에[39] 체류 시간이 길어짐에 따라 실험

값과 이론값의 차이가 커진다. 체류 시간이 증가할수록 R_p 값은 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 따라서 최대가 되는 지점이 존재하며 선속도 2.5 cm/s, 체류 시간 8 s, 유로 길이 20 cm 조건에서 R_p 값은 최대가 되었다.

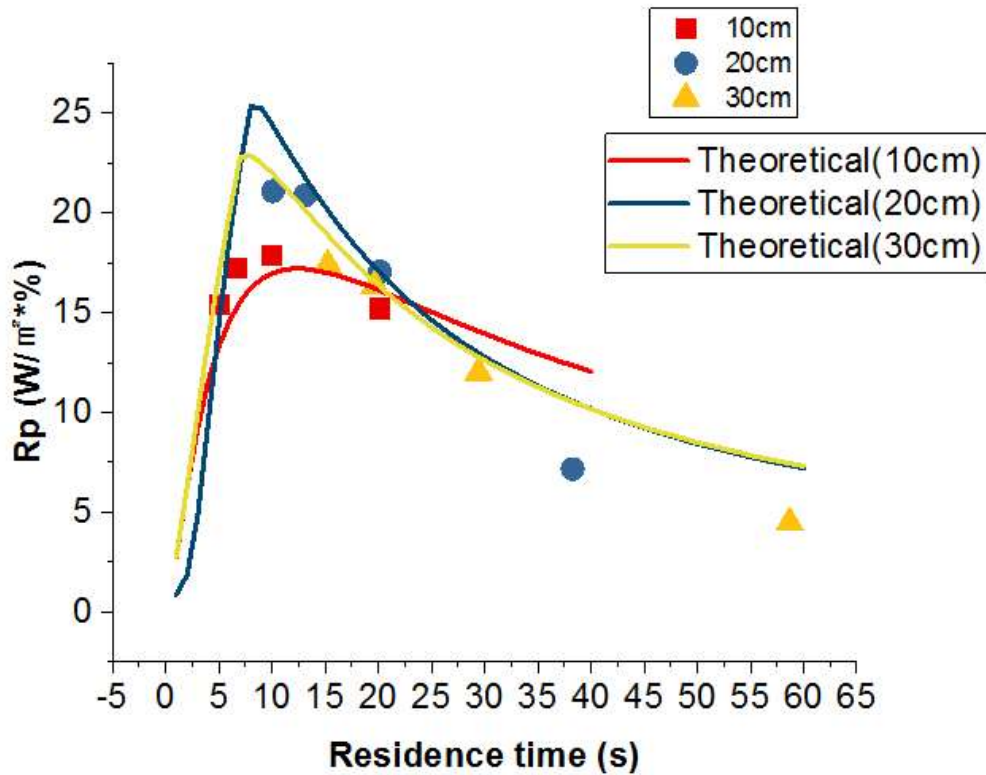


Fig. 27. Effect of the residence time on R_p .

4. 선속도, 길이에 따른 pumping power 변화

유체를 흘려주어 역전기 투석 스택을 운전함에 있어서 압력의 손실은 일어날 수밖에 없으며, 이 때문에 발생하는 에너지 손실은 식 (26)처럼 선속도가 커질수록 증가하고 유로 길이가 길어질수록 증가한다. 따라서 Fig. 23에서처럼 선속도가 증가할수록 전력 밀도는 증가했지만 이처럼 압력 강하에 따른 에너지 손실도 증가하기 때문에 최적 선속도가 존재한다.

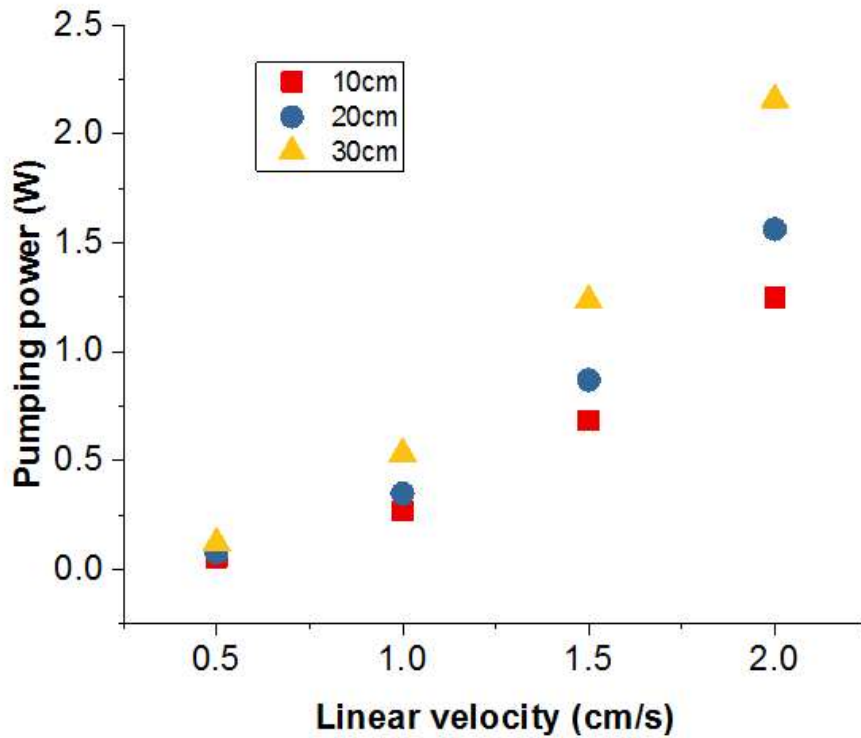


Fig. 28. Effect of the linear velocity on pumping power at different flow path length.

5. Net power density & net energy efficiency

1) 선속도, 길이, 체류시간에 따른 net power density

Net power density를 선속도에 대해 Fig. 29에 나타내었다. 0.5, 1.0 cm/s 선속도에서는 압력의 영향이 크지 않기 때문에 net power density가 증가하지만 1 cm/s 선속도 이후로는 압력의 영향이 커짐에 따라 net power density가 감소한다. 길이가 짧을수록 net power density가 크지만 높은 선속도에서 압력의 영향을 더 많이 받아 2 cm/s에서는 10 cm에서의 net power density가 가장 낮았다.

실험한 선속도 구간 중, 모든 길이에서 선속도 1.0 cm/s 에서의 net power density가 최대가 되며 그 중 10 cm 유로 길이 스택이 가장 높았다.

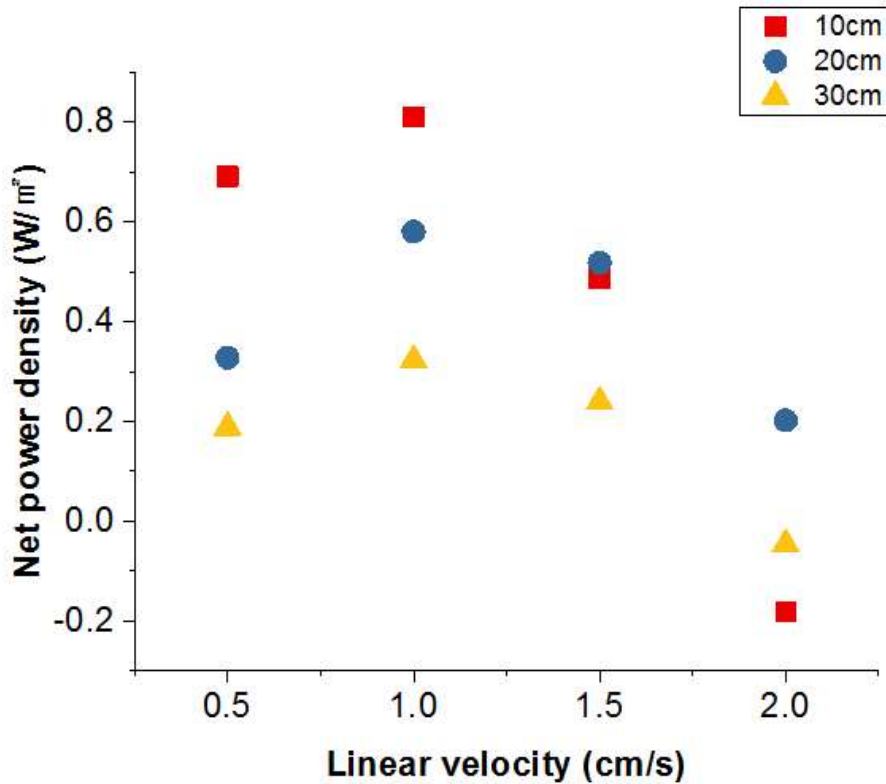


Fig. 29. Effect of the linear velocity on the net power density at different flow path length.

체류 시간에 대해서 net power density를 Fig. 30에 나타내었다. 압력은 선속도에 더 많은 영향을 받기 때문에 체류 시간에 대해서 일정한 경향을 띄지 않는다. 따라서 압력이 고려된 net power density는 전력 밀도와는 달리 체류 시간에 대해 일정한 경향을 나타내지 않았다. 길이가 짧을수록 더 낮은 체류시간에서 더 높은 max net power density를 얻었으며, 체류 시간이 낮을수록 전력 밀도는 계속해서 증가했지만 net power density는 체류 시간 8.87 s에서 0.81 W/m²로 가장 높았다.

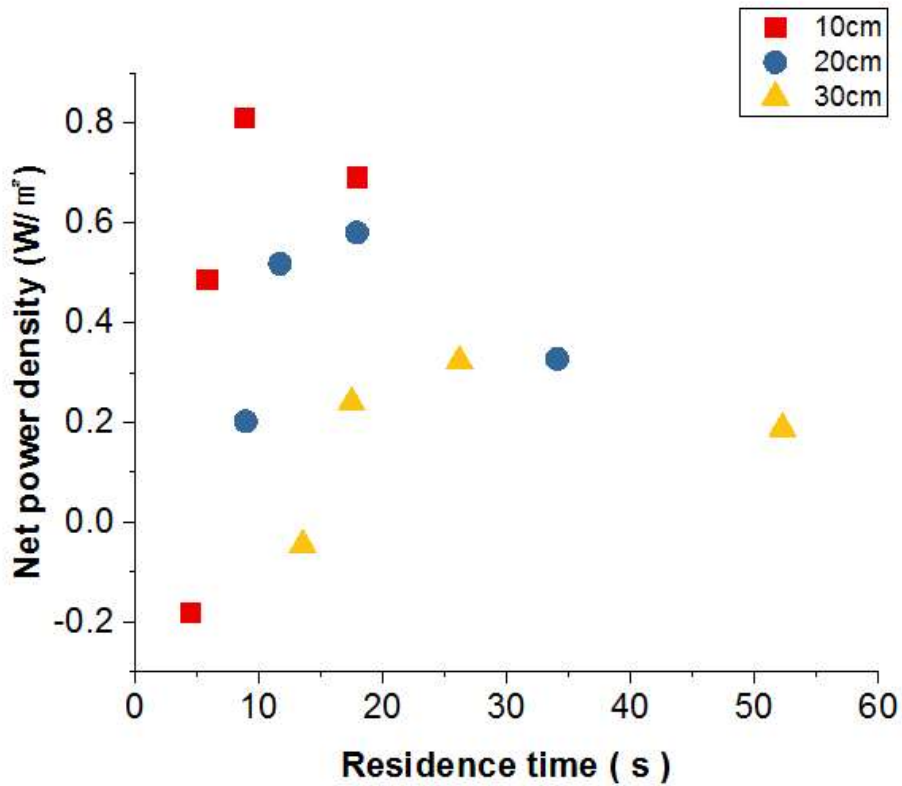


Fig. 30. Effect of the residence time on the net power density at different flow path length.

2) 선속도, 길이, 체류시간에 따른 net energy efficiency

선속도에 대한 net energy efficiency를 길이별로 Fig. 31에 나타내었다. 선속도가 낮을수록 net energy efficiency는 증가하였으며 유로 길이가 20 cm일 때 가장 높았으나 0.5 cm/s 선속도에서 10 cm에서의 net energy efficiency가 가장 높다. 이는 낮은 선속도에서 20,30 cm 유로 길이 스택의 co-ion 현상과 삼투현상의 영향이 커짐에 따른 것으로 판단된다. Net energy efficiency를 Fig. 32에 체류시간에 대해서 나타내면 모든 길이가 하나로 일치하진 않으나 각 길이별로 체류시간이 증가함에 따라 net energy efficiency도 증가하는 경향을 띄며, 체류시간에 대해 10 cm에서 항상 높았다.

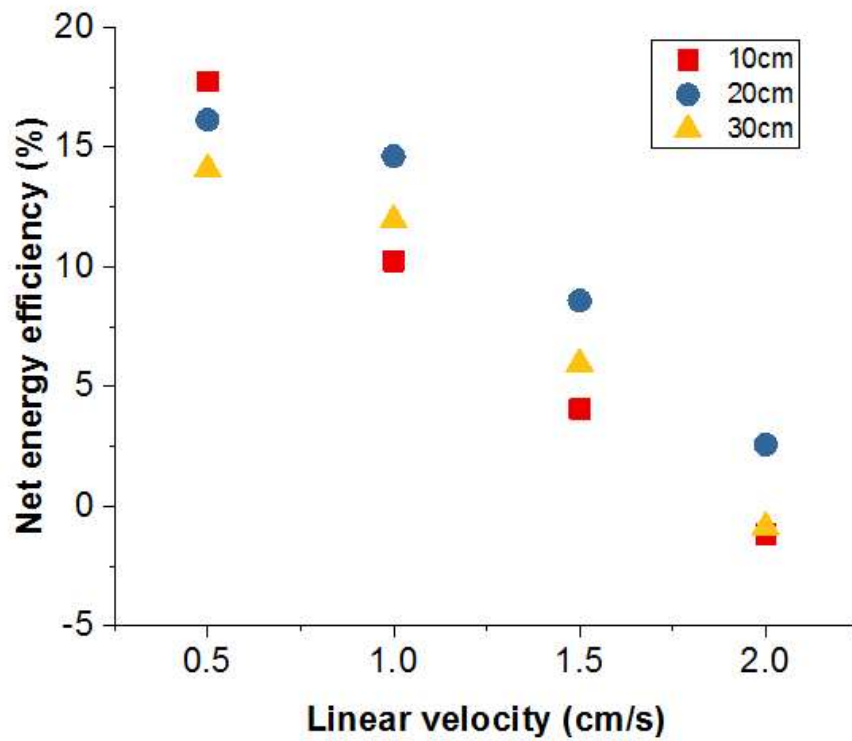


Fig. 31. Effect of the linear velocity on the net energy efficiency at different flow path length.

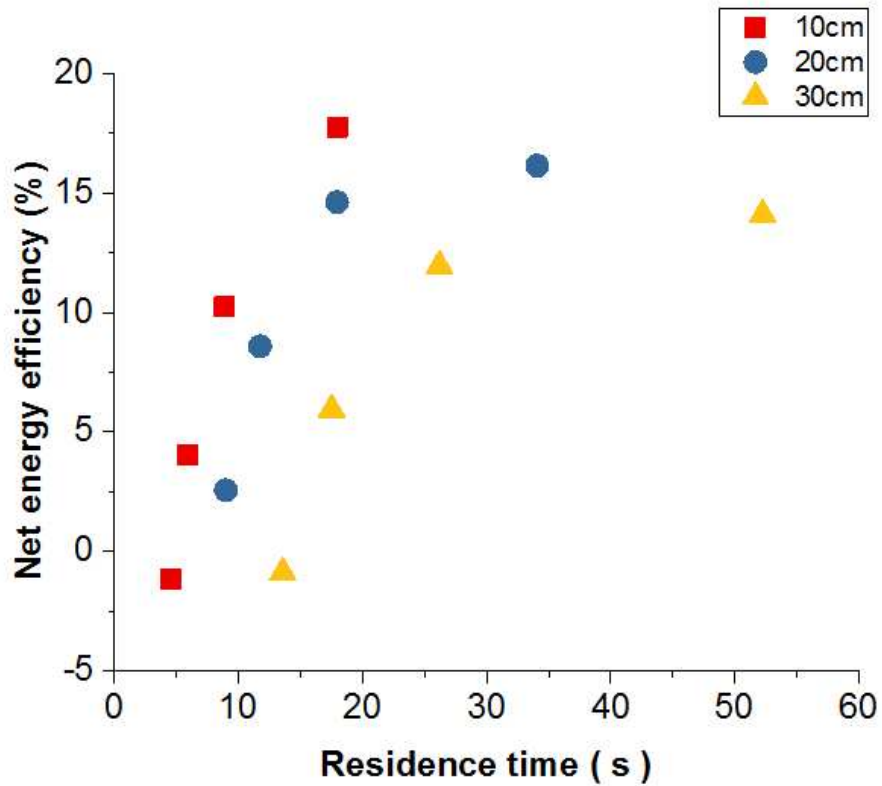


Fig. 32. Effect of the linear velocity on the net energy efficiency at different flow path length.

6. $R_{p.net}$ 에 의한 스택 성능 평가

Net power density와 net energy efficiency값을 곱한 $R_{p.net}$ 실험값과 이론값을 체류 시간에 대해 Fig. 33과 같이 나타내었다. 체류시간이 길어짐에 따라 실험값과 이론값의 차이는 커졌으며, 이는 앞서 말한 바와 같이 이론식에 co-ion현

상과 삼투 현상으로 인한 에너지 손실이 반영되지 않았기 때문에 판단된다. $R_{p.net}$ 은 R_p 와 비슷하게 체류시간이 길어짐에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였고, 이에 따라 최대가 되는 최적 체류시간이 길이마다 존재하였다. 최적 체류시간은 길이가 짧을수록 감소하는 경향을 가졌으며 그 감소량은 줄어들었다. 스택 디자인 파라미터가 선속도 0.44 cm/s, 체류시간 23 s, 유로 길이 10 cm일 때 $R_{p.net}$ 값이 최대가 되었다. 이는 모델링을 통해 스택 비용과 전처리 비용을 고려하여 최적 스택 디자인 파라미터를 찾아 선속도 0.46 cm/s, 체류시간 19.9 s, 유로 길이 9.2 cm라 제시한 값과 비슷하였으며, 이를 통해 실험적으로 확인되었다[29].

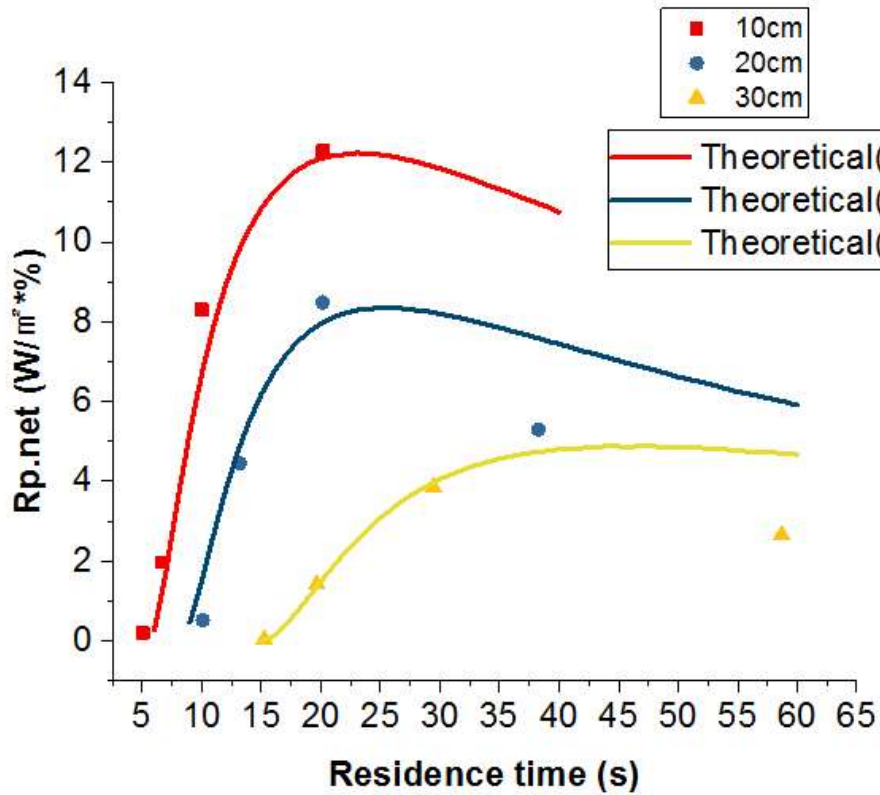


Fig. 33. Effect of the residence time on $R_{p.net}$.

IV. 결론

본 연구에서는 유로 길이가 다른 스택(10 cm, 20 cm, 30 cm)을 제작하여 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 cm/s 네 가지 선속도에서 실험을 진행하였고, 각 스택 성능 항목에 대한 디자인 파라미터의 영향과 최적 조건을 분석, 평가하였다. 성능 항목의 trade-off 관계에 영향을 주는 파라미터는 두 성능 항목을 곱하여 평가되었다.

선속도가 증가할수록 전력 밀도는 증가하였다. 이는 담수 유로의 전도도가 낮게 유지되어 저항이 높아도, 높은 농도 구배를 유지하게 되고 농도 분극(concentration polarization)의 영향이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 선속도가 증가할수록, 압력 증가로 인한 에너지 손실도 급격히 증가한다. 에너지 손실이 전력 밀도 증가량보다 커지는 선속도 지점부터는 net power density가 감소한다. 따라서 net power density가 최대가 되는 최적 선속도가 존재할 것으로 판단되며, 실험이 진행된 모든 길이에서 선속도가 1 cm/s일 때 net power density가 가장 높았다. 또한 유로 길이가 짧을수록 고선속도 구간에서 압력의 영향을 더 크게 받아 net power density가 급격히 감소함을 확인하였다. 체류 시간이 감소함에 따라 전력 밀도는 증가하였다. 이는 체류 시간이 짧을수록 높은 농도 구배를 유지하므로 전력 밀도가 증가하는 것으로 판단된다. 에너지 효율은 체류 시간이 감소함에 따라 농도 구배는 높아 상대적으로 많은 에너지를 얻지만 그 시간이 짧기 때문에 흐른 유량의 이론적 에너지에 비해 작아지므로 감소한다. 또한 체류 시간이 20 s보다 길어질 경우 오히려 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 co-ion 현상과 삼투현상의 영향이 커짐에 따른 손실 때문인 것으로 판단된다. 또한 길이, 선속도에 관계없이 체류 시간에 대해서 전력 밀도와 에너지 효율은 비슷한 경향을 나타내며, 이는 체류 시간이 스택 운전에 있어 서로 다른 유로 길이의 스택과 다른 유량에서의 성능을 고려할 경우 두 가지를 한 번에 고려할 수 있는 편리하고 매우 중요한 파라미터인 것으로 판단된다.

Trade-off 관계에 있는 성능 항목을 곱하여 영향을 주는 파라미터들을 평가한 결과, 압력을 고려하지 않을 경우 R_p 값은 디자인 파라미터 선속도 2.5 cm/s, 체

류시간 8 s 유로 길이 20 cm일 때 최댓값을 가졌다. 압력을 고려한 경우 $R_{p.net}$ 값이 최대가 되는 디자인 파라미터는 압력을 고려하지 않았을 경우보다 유로 길이는 짧아졌으며, 선속도는 낮아지고, 체류시간은 늘어나 선속도 0.44 cm/s, 체류시간 23 s, 유로 길이 10 cm로 나타났다. 이는 모델링을 통해 비용을 고려한 다른 논문에서의 최적 스택 디자인 파라미터와 비슷하였다. 따라서 RED stack을 효율적으로 운전하는데 있어서 0.44 cm/s, 23 s, 10 cm의 디자인 파라미터를 가지는 것이 적합하다고 제시할 수 있으며, 이는 실험적으로 확인되었다.

하지만 이러한 조건의 짧은 유로 길이는 scale-up을 하는데 있어서 비효율적인 비용을 초래할 수 있고 규모를 키웠을 때 그 구성이 복잡해질 우려가 있다. 따라서 향후 연구에서 선속도에 따른 압력 손실의 영향이 낮은, 더욱 최적화된 스택 형상을 고안하고 유로 길이를 늘려야할 필요가 있다. 실험 결과에 의하면 압력의 영향을 줄이면 선속도를 높이고 체류 시간을 줄임과 동시에 유로 길이를 더 늘릴 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Höök, M. et al. “Growth Rates of Global Energy Systems and Future Outlooks”, *Natural Resources Research*, 21(1), pp. 23 - 41, 2012.
2. Höök, M. and Tang, X. “Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review”, *Energy Policy*, 52, pp. 797 - 809, 2013.
3. G. L. Wick, “Power from salinity gradients,” *Energy*, 3(1), pp. 95 - 100, 1978.
4. I. L. Alsvik and M. B. Hägg, “Pressure retarded osmosis and forward osmosis membranes: Materials and methods,” *Polymers*, 5(1), pp. 303-327, 2013.
5. J. W. Post et al., “Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis,” *J. Memb. Sci.*, 288(1 - 2), pp. 218 - 230, 2007.
6. R. E. Pattle, “Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile”, *Nature*, 174(4431), pp. 660, 1954.
7. J. N. WEINSTEIN and F. B. LEITZ, “Electric Power from Differences in Salinity: The Dialytic Battery,” *Science*, 191(4227), pp. 557-559, 1976.
8. R. Audinos, “Electrodialyse inverse. Etude de l'energie electrique obtenue a partir de deux solutions de salinites differentes,” *J. Power Sources*, 10(3), pp. 203 - 217, 1983.
9. J. Jagur-Grodzinski and R. Kramer, “Novel Process for Direct Conversion of Free Energy of Mixing into Electric Power,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25(2), pp. 443-449, 1986.
10. M. Turek and B. Bandura, “Renewable energy by reverse electrodialysis,” *Desalination*, 205(1 - 3), pp. 67 - 74, 2007.

11. F. Suda, T. Matsuo, and D. Ushioda, "Transient changes in the power output from the concentration difference cell (dialytic battery) between seawater and river water," *Energy*, 32(3), pp. 165-173, 2007.
12. J. Veerman, J. W. Post, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electro dialysis stacks by a validated model," *J. Memb. Sci.*, 310(1 - 2), pp. 418 - 430, 2008.
13. J. Veerman, R. M. de Jong, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density," *J. Memb. Sci.*, 343(1 - 2), pp. 7 - 15, 2009.
14. P. Długolecki, Mass transport in reverse electro dialysis for sustainable energy generation, Ph.D. Thesis, University of Twente, 2009
15. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water," *J. Memb. Sci.*, 327(1 - 2), pp. 136 - 144, 2009.
16. P. Długolecki, J. Dabrowska, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, 347(1-2), pp. 101-107, 2010.
17. J. Veerman, "Reverse electro dialysis design and optimization by modeling and experimentation," University of Groningen , p. 225, 2010
18. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis," *J. Memb. Sci.*, 385 - 386, pp. 234 - 242, 2011.
19. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance," *Environ. Sci.*

- Technol., 45(16), pp. 7089 - 7095, 2011.
20. E. Guler, Y. Zhang, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis," *ChemSusChem*, 5(11), pp. 2262 - 2270, 2012.
 21. E. Güler, R. Elizen, D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, 446, pp. 266 - 276, 2013.
 22. E. Güler, R. Elizen, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, 458, pp. 136 - 148, 2014.
 23. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, 453, pp. 312 - 319, 2014.
 24. H. K. Kim, M. S. Lee, S. Y. Lee, Y. W. Choi, N. J. Jeong, and C. S. Kim, "High power density of reverse electrodialysis with pore-filling ion exchange membranes and a high-open-area spacer," *J. Mater. Chem. A*, 3, pp. 16302-16306, 2015.
 25. J. Moreno, E. Slouwerhof, D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "The Breathing Cell: Cyclic Intermembrane Distance Variation in Reverse Electrodialysis," *Environ. Sci. Technol.*, 50(20), pp. 11386 - 11393, 2016.
 26. D. A. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis," in *Energy and Environmental Science*, 7, pp. 1434-1445, 2014.
 27. A. H. Avci et al., "Effect of Mg²⁺ ions on energy generation by Reverse Electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, 520, pp. 499-506, 2016.

28. R. S. Kingsbury et al., "Impact of natural organic matter and inorganic solutes on energy recovery from five real salinity gradients using reverse electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, 541, 621-632, 2017.
29. D. A. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions," *Water Res.*, 47(3), pp. 1289-1298, 2013.
30. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Early detection of preferential channeling in reverse electrodialysis," *Electrochim. Acta*, 117, pp. 9-17, 2014.
31. D. A. Vermaas, D. Kunteng, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Periodic feedwater reversal and air sparging as antifouling strategies in reverse electrodialysis," *Environ. Sci. Technol.*, 48(5), pp. 3065-3073, 2014.
32. M. Tedesco, C. Scalici, D. Vaccari, A. Cipollina, A. Tamburini, and G. Micale, "Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines," *J. Memb. Sci.*, 500, pp. 33-45, 2016.
33. M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, and G. Micale, "Towards 1 kW power production in a reverse electrodialysis pilot plant with saline waters and concentrated brines," *J. Memb. Sci.*, 522, pp. 226-236, 2017.
34. M. Tedesco et al., "Reverse electrodialysis with saline waters and concentrated brines: A laboratory investigation towards technology scale-up," *J. Memb. Sci.*, 492, pp. 9 - 20, 2015.
35. O. Scialdone, A. Albanese, A. D'Angelo, A. Galia, and C. Guarisco, "Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs," *J. Electroanal. Chem.*, 704, pp. 1 - 9, 2013.

36. M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, and G. Micale, "Towards 1 kW power production in a reverse electro dialysis pilot plant with saline waters and concentrated brines," *J. Memb. Sci.*, 522, pp. 226-236, 2017.
37. A. M. Weiner, R. K. McGovern, and J. H. Lienhard V., "A new reverse electro dialysis design strategy which significantly reduces the levelized cost of electricity," *J. Memb. Sci.*, 493, pp. 605 - 614, 2015.
38. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: A validated process model for design and optimization," *Chem. Eng. J.*, 166(1), pp. 256 - 268, 2011.
39. D. A. Vermaas, E. Guler, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Theoretical power density from salinity gradients using reverse electro dialysis," *Energy Procedia*, 20, pp. 170 - 184, 2012.
40. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Electrical power from sea and river water by reverse electro dialysis: A first step from the laboratory to a real power plant," *Environ. Sci. Technol.*, 44(23), pp. 9207 - 9212, 2010.