

<학술논문>

DOI <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2017.41.5.347>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

유로 형상이 역전기투석 장치의 성능에 미치는 영향

권길성^{*†} · 김덕한^{**} · 김대중^{**}

* 한국원자력연구원, ** 서강대학교 기계공학과

Effect of Flow Channel Shape on Performance in Reverse Electrodialysis

Kilsung Kwon^{*†}, Deok Han Kim^{**} and Daejoong Kim^{**}

* Korea Atomic Energy Research Institute, ** Dept. of Mechanical Engineering, Sogang Univ.

(Received January 5, 2017 ; Revised March 7, 2017 ; Accepted March 8, 2017)

Key Words: Salinity Gradient Energy(농도차 발전), Reverse Electrodialysis(역전기투석), Flow Channel(유로), Power Density(출력 밀도), Aspect Ratio(중형비), Opening Ratio(개방비)

초록: 두 용액의 농도 차이를 이용하여 전기에너지를 생성하는 역전기투석 장치는 파리기후협약으로 인한 신재생에너지기술의 관심 증가와 높은 잠재적에너지량으로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있는 분야이다. 상용화 관점에서 볼 때 역전기투석 장치의 출력 밀도를 최대화하는 것은 중요하며, 따라서 출력 밀도의 개선을 위한 다양한 방안이 논의되고 있다. 본 논문에서는 역전기투석 장치의 출력 개선 방법 중 유로 형상 변화에 초점을 맞췄다. 유로 형상 변수로서 중형비, 개방비, 분배 및 배출 유로의 개수를 사용하였다. 결론적으로 유로의 중형비는 감소하고 개방비와 분배 및 배출 유로의 개수가 증가할 때, 역전기투석 장치의 출력 밀도가 개선되는 것을 발견하였다.

Abstract: Reverse electrodialysis (RED), which generates electrical energy from the difference in concentration of two solutions, has been actively studied owing to its high potential and the increased interest in renewable energy resulting from the Paris Agreement on climate change. For RED commercialization, its power density needs to be maximized, and therefore various methods have been discussed. In this paper, the power density was measured using various flow shapes based on the aspect ratio, opening ratio, and number of distribution channels. We found that the power density is enhanced with a decrease in the aspect ratio and an increase in the opening ratio and number of distribution channels.

1. 서 론

역전기투석(reverse electrodialysis, RED) 장치는 농도 차이를 가지는 두 용액의 자발적인 확산을 양이온 또는 음이온을 선택적으로 투과하는 이온교환막(ion exchange membrane, IEM)을 이용하여 이온의 이동방향을 분리 한 후, 전극에서 산화환원반응을 통해 전기에너지를 생성하는 기술이다. 파리기후협약 이행을 위한 신재생에너지기술의 관심 증가와 전 세계적으로 강하구에서 생성할 수 있는 농도차에너지(salinity gradient energy, SGP)량이 상당히 높은 것으로 추산됨에 따라 역전기투석 장치에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.⁽¹⁾ 최근,

이탈리아에서는 세계 최초로 고농도 브라인(brine)을 이용한 시험용 역전기투석 발전소가 건설되었고, 이로 인해 상용화에 대한 기대감도 점점 늘어나고 있다.^(2,3)

역전기투석 장치에서 생성되는 출력을 이온교환막의 활성 면적으로 나누어 계산된 출력 밀도(power density)는 역전기투석 장치의 성능을 비교하기 위한 정량적 지표로 사용된다. 현재 역전기투석 장치의 상용화를 위해서는 출력 밀도를 최대화하는 것이 매우 중요하며, 따라서 많은 연구자들이 역전기투석 장치의 출력 밀도 증가를 위한 다양한 방법들을 제안하고 있다.⁽⁴⁻¹⁰⁾

일반적으로, 역전기투석 장치의 출력 밀도를 증가시키는 방법은 세 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째 방안은 이온교환막의 이온선택성을 증가시키

† Corresponding Author, kilsungkwon@kaeri.re.kr

© 2017 The Korean Society of Mechanical Engineers

고, 막 저항은 감소시키는 것이다. Veerman 등에서는 상용화 이온교환막을 이용하여 역전기투석 장치의 성능을 비교하였고, Fumasep (FAD, FDK)과 Selemion(AMV, CMV)에서 가장 높은 출력 밀도를 얻었다.⁽¹¹⁾ Guler 등에서는 역전기투석 장치를 위한 신규 이온교환막을 개발하였고, 기존 상용화된 이온교환막 대비 0.1 W/m^2 내외의 상승된 결과를 얻었다.⁽⁹⁾ 한국에너지기술연구원에서는 얇은 다공성 구조체에 전해질을 침습 시킨 후 자외선을 조사하여 제작하는 세공 충전형 이온교환막(pore-filling IEM)을 역전기투석 장치 용도로 개발하였고, 기존 대비 상당히 높은 수준의 출력 밀도 개선 효과를 얻었다.⁽¹²⁾ 두 번째 방안은 역전기투석에 공급되는 용액의 농도 차이를 증가시키는 것이다. Kwon 등에서는 고농도 용액으로 바닷물을 사용하는 대신에 담수화 플랜트에서 버려지는 농축화 된 브라인을 사용할 때 역전기투석 장치의 출력 밀도 변화를 실험적으로 평가하였고, 차세대 담수화 플랜트로 고려되는 정삼투 방식에서 배출되는 브라인 사용 시 출력 밀도가 해수 대비 2배 상승하는 결과를 얻었다.⁽⁸⁾ Tedesco 등에서는 포화 상태의 염화나트륨 수용액을 고농도 용액으로 사용하여 역전기투석 장치의 출력 밀도를 측정하였고, 상당한 출력 상승 효과가 발견되었다.^(13,14) 이 연구는 현재 REAPower 프로젝트를 통해 계속적으로 발전 하고 있다. 세 번째 방안은 고농도와 저농도 용액이 흐르는 내부 유로에서 음영 지역을 최소화하면서 이온교환막과 용액의 경계면에 형성되는 확산 층(diffusion boundary)을 억제하는 구조를 형성하는 것이다. Długołęcki 등에서는 내부 유로에 일반적으

로 사용되는 고분자 소재의 직조망(woven-type mesh)을 이온교환소재로 대체하는 방안을 제안하였고, 음영 효과의 감소로 인한 출력 밀도 상승을 보였다.⁽¹⁵⁾ Vermaas 등에서는 일정한 형상을 가진 주형을 이용하여 이온교환막에 직접 압력을 가해 유로를 인쇄하는 방안을 제안하였고, 음영 지역의 제거로 인해 출력 밀도가 상당히 개선됨을 보고하였다.⁽⁶⁾

본 연구에서는 역전기투석 장치의 유로 형상을 변수로 하여 출력 밀도의 변화를 확인하는 것에 초점을 맞췄다. 유로에 직조망 구조를 배제한 후 종횡비(aspect ratio) 변화에 따른 출력 밀도를 비교하였고, 동일한 두께의 직조망에서 개방비(opening ratio) 만을 변화시켜 출력 밀도에 미치는 영향을 확인하였다. 최종적으로 분배 및 배출 유로의 개수 증가에 대한 출력 밀도를 측정하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 역전기투석 장치의 성능 평가를 위한 실험 장치 구성이다. 역전기투석 장치의 실험 구성은 크게 역전기투석 장치, 유체 공급 계통, 측정 계통으로 구분할 수 있다.

역전기투석 장치는 양이온교환막, 음이온교환막, 실리콘 판, 직조망, 전극, 아크릴 엔드플레이트로 구성하였다. Fig. 2는 역전기투석 장치의 구성을 보여주고 있다. 엔드플레이트의 제작을 위해 아크릴이 사용되었고, 밀링 머신을 이용하여 아크릴 판에 고농도 용액, 저농도 용액, 전극액을 공급하기 위한 유로를 가공하였다. 티타늄에 루테튬과 이리

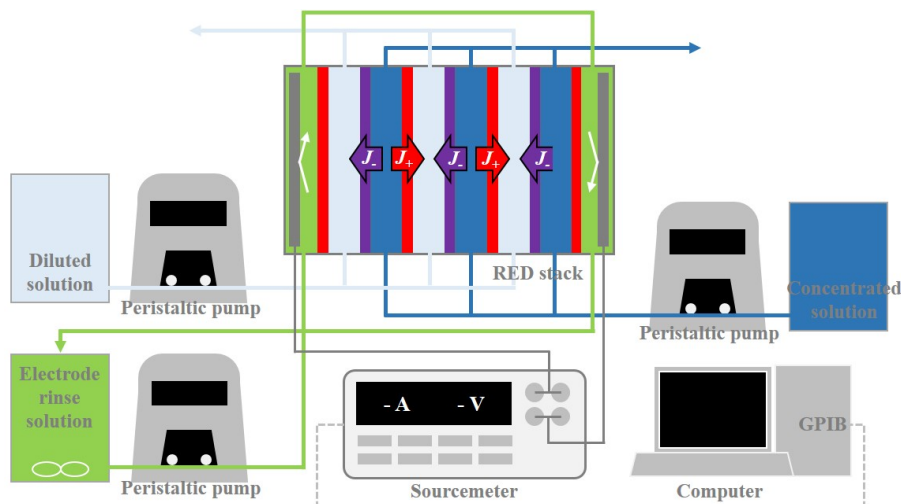


Fig. 1 Schematic of the experimental setup to measure the I - V characteristic for RED. It consists of three parts including the RED stack, supply system, and measurement system

뎀이 코팅된 격자형 전극이 너트를 이용하여 엔드 플레이트의 중앙부에 고정되었다. 양이온교환막과 음이온교환막은 역전기투석 장치 내에 교차적으로 배열되었고, 전극액과 접촉하는 최종 부분은 전극액의 누출 및 음이온교환막 오염을 방지할 목적으로 양이온교환막이 추가되었다. 이온교환막 사이에는 유체 누설을 방지하기 위해 실리콘 판이 위치하였고, 실리콘 판에는 레이저 가공을 통해 주유로, 분배 유로, 배출 유로가 각각 형성되었다. 역전기투석 장치 내부의 각 구성품은 볼트와 너트를 사용하여 동일한 조임력으로 결합되었다.

본 연구에서는 유로 종횡비, 개방비, 분배 및 배출 유로 개수 변화에 대한 영향이 평가되었다. 유로 종횡비에 의한 영향은 아래와 같이 총 4가지 변경 유로에 대하여 평가되었다. 유로 길이는 7 cm로 고정하였고, 유로 폭은 1.75 cm, 3.5 cm, 5.25 cm, 7 cm로 변화시켜 제작하였다. 두께는 동일하지만, 개방비가 서로 다른 총 3가지 직조망이 개방비에 대한 영향을 평가하기 위해 사용되었고, 개방비 100%일 때를 평가하기 위해 직조망을 배제한 유로가 적용되었다. 매니폴드로부터 주 유로와 연결되는 분배 및 배출 유로가 2개인 형상이 추가적으로 제작되었다.

고농도 용액과 저농도 용액으로는 해수와 강물을 모사한 0.6 M과 0.01 M의 염화나트륨 수용액을 사용하였다. 전극액으로는 0.3 M 염화나트륨 수용액 내 양극 반응과 음극 반응이 서로 대칭적 구조로 인해 전극에서의 산화환원 반응 시 에너지 손실을 가져오지 않는 페로시안화 칼륨과 페로시안화칼륨이 0.05 M 기준으로 용해되었다. 식 (1)과 (2)는 양극과 음극의 반응식이다. 양극에서는 페로시안화칼륨이 페로시안화칼륨으로 변화하며 전자를 방출하고, 음극에서는 페로시안화칼륨이 전자를 얻어 페로시안화칼륨으로 전환된다. 따라서 전극액에서의 페로시안화칼륨과 페로시안화칼륨의 농도는 동일하게 유지할 수 있다. 각 용액은 튜브 연동식 펌프(peristaltic pump)를 이용하여 역전기투석 장치 내부로 공급되었다. 고농도 용액과 저농도 용액의 경우 역전기투석 장치를 거친 후 농도 변화로 인해 재사용되지 않았으며, 전극액은 양극과 음극을 동일한 유량을 가지고 계속적으로 순환하였다.

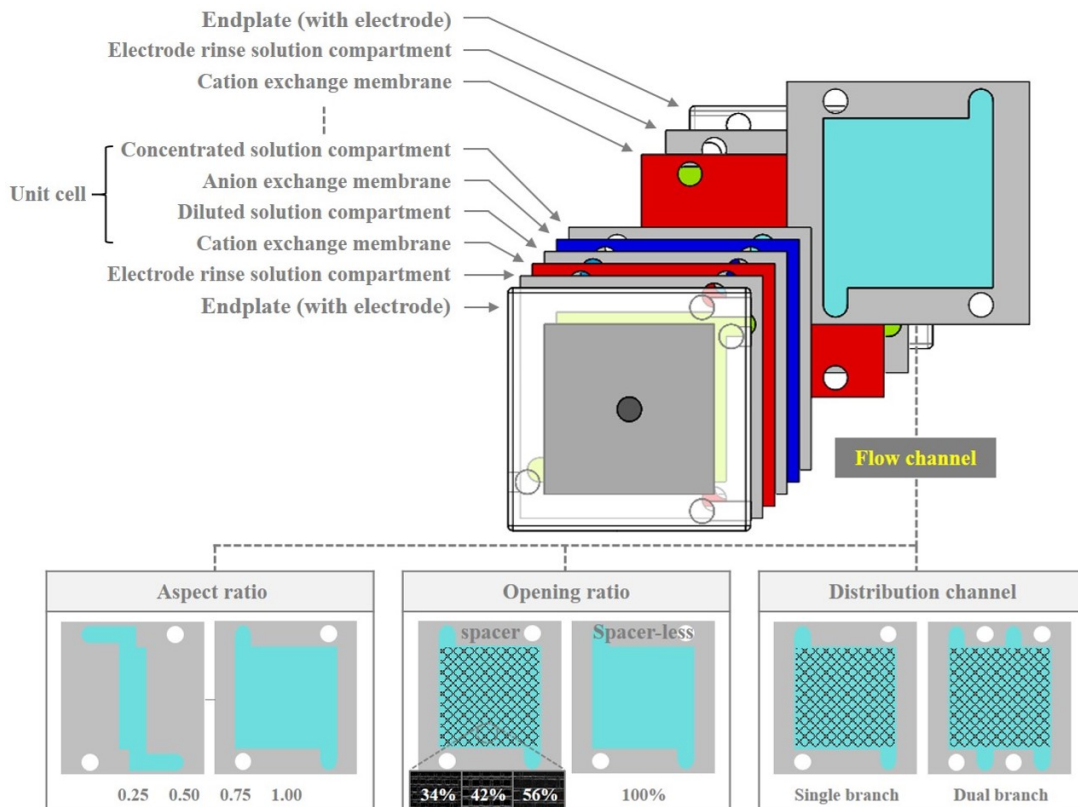
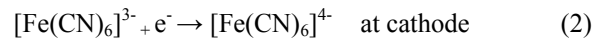
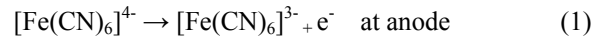


Fig. 2 Schematic illustration of the RED configuration and channel variables

역전기투석 장치의 성능 측정을 위하여 소스미터(source meter)를 사용하였다. 소스미터는 GPIB를 통해 컴퓨터와 연결되었으며, Labview 9.0을 이용하여 제어되었다. 전류 변화에 따른 전압 결과를 보여주는 분극곡선(polarization curve)이 실험을 통해 얻어졌으며, 각 포인트에서 전류와 전압을 곱하여 계산된 출력을 막 면적으로 나누어 출력 밀도를 도출하였다.

3. 결과 및 토의

역전기투석 장치에서 이온을 교환하는 주 유로는 일반적으로 분배와 배출을 위한 단일 연결 유로를 가진다. 단일 연결 유로에서 유체가 분배 및 배출 될 때 유체의 이동 경로가 가장 먼 지역(연결 유로가 없는 각 모서리 부)은 유동이 효과적으로 전달되지 않는 음영지역이 될 수 있다. 종횡비가 증가하게 되면 입구에서 출구로의 거리가 더 멀어지기 때문에 유체가 정체되는 부분은 상대적으로 더 증가할 수 있다. 이와 같은 영향을 확인하기 위해 유로의 종횡비를 변화시켜가며 출력 밀도를 평가하였다. Fig. 3은 종횡비에 대한 실험 결과를 보여주고 있다. 본 실험에서는 단일 셀 구조를 사용하였으며, 유로 두께는 0.3 mm로 고정하였다. 저농도 용액과 고농도 용액의 유량은 동일한 유속을 갖도록 종횡비에 따라 5, 10, 15, 20 mL/min으로 변화시켰다. 각 실험 변수에서는 실험의 불확도(uncertainty)를 평가하기 위해 4회 이상의 반복 실험이 수행되었고, 에러 범위는 95% 정확도를 가지는 스튜던트 t분포를 이용하여 계산되었다.

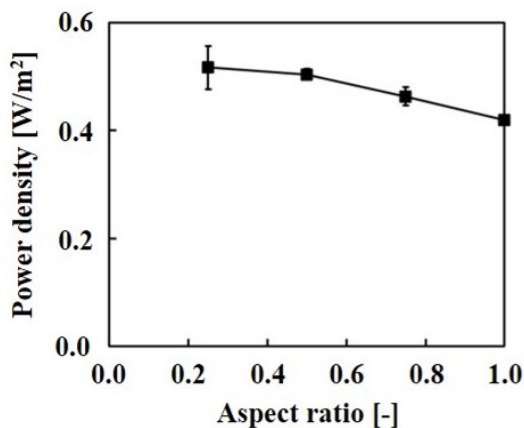


Fig. 3 Evaluation of the power density with the change in the aspect ratio of the flow channel. A unit cell was used and the flow rate of the concentrated and diluted solution was changed with the aspect ratio

역전기투석 장치의 출력 밀도는 유로의 종횡비가 감소함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 출력 밀도의 증가율은 종횡비 감소 초기에는 상대적으로 큰 변화를 보이다가 점점 완만하게 변화하였다. 유로의 종횡비가 0.25 (0.51 W/m²)에서는 1.0 (0.41 W/m²)의 경우보다 출력 밀도가 23% 정도 상승하는 효과가 있음을 발견하였다. 위 실험결과를 통하여 역전기투석 장치의 성능 강화를 위해서는 주 유로 내부에 유동 음영 지역을 제거하는 것이 필요함을 확인하였다.

직조망은 유체와 이온교환막 경계면에서 발생하는 확산경계층을 효과적으로 제거하고, 압력 편차로 인한 이온교환막의 굽힘을 방지하는 지지체로 작동하며, 주 유로의 저항을 높여 유동 분포를 고르게 하기 때문에, 역전기투석 장치의 내부 유로에 일반적으로 적용된다. 그러나 직조망을 사용하면 필연적으로 이온의 이동을 방해하는 음영 영역이 형성 되고, 유로 저항을 상승시켜 펌프에 소모되는 동력을 높이는 부작용이 있다. 본 실험에서는 직조망에서의 개방비를 증가시킬 때 출력 밀도의 변화를 평가하였고, 직조망이 제거된 100% 개방비 구조에서 비교를 수행하였다. Fig. 4는 42%와 56%의 개방비를 가지는 직조망을 사용할 때 유량의 변화에 따른 출력밀도 변화를 보여주고 있다. Fig. 5는 개방비에 따른 실험 결과를 보여주고 있다. 실험은 단일 셀 3개가 적층된 구조를 이용하였으며, 두께는 0.3 mm로 동일하지만, 개방비가 34%, 46%, 52%로 다른 직조망이 사용되었다. 저농도 용액과 고농도 용액의 단위 셀 당 유량은 1, 8, 15 mL/min으로 변화시키며 평가를 수행하였다.

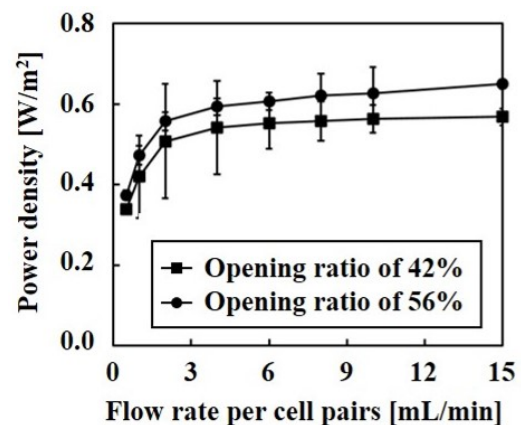


Fig. 4 Power density with the flow rate per cell pairs between 1 and 15 mL/min at the opening ratio of 42% and 56%

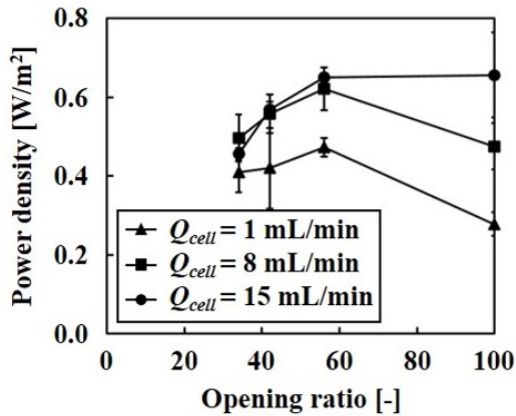


Fig. 5 Comparison of the power density as a function of the opening ratio in the woven-fabric mesh (called spacer). The thickness of the spacers is 0.3 mm. The opening ratio is 34%, 42%, and 56%. The flow rate was varied at 1, 8, and 15 mL/min and the number of cell pairs is three

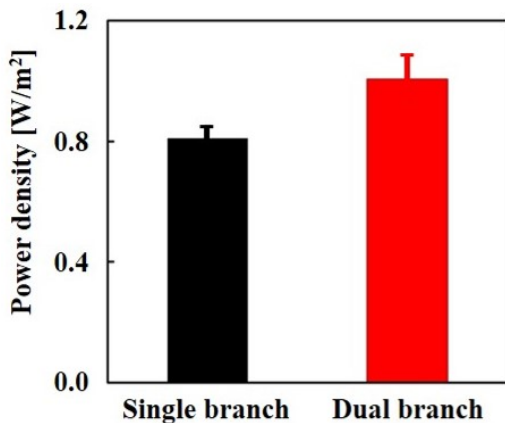


Fig. 6 Experimental result with single and double distribution channel. Three cell pairs and 0.2 mm thickness were employed. The flow rate was fixed at 8 mL/min

역전기투석 장치에서 출력 밀도는 직조망이 유로에 삽입되어 있는 경우일 때 모든 평가 유량 조건에서 개방비가 증가하며 단조적으로 증가하는 경향을 보였다. 유량이 증가할 때, 출력 밀도가 증가하는 이유는 유로 내부에서 입구와 출구 간 작은 농도차 변화로 인한 일정한 농도 구배 유지와 확산 경계층의 영향 감소로 인한 전체 저항 감소로 설명할 수 있다.^(4,16) 직조망이 사용되지 않은 100% 개방비 유로의 경우는 1과 8 mL/min 조건에서는 직조망이 삽입된 유로에 비해 상대적으로 낮은 출력 밀도를 보였고, 유량이 15 mL/min에서는 직조망을 포함한 유로와 비교 시 더 높은 출력 밀도를 가졌다. 위 결과를 통해, 저유량 조건에서는 확산경계

층의 형성이 출력 성능에 상당한 영향을 미치고, 고유량 조건에서는 확산 경계층 형성에 의한 영향은 감소하고 음영 지역에 의한 영향이 지배적으로 변화하는 것을 알 수 있었다.

유동 분포 개선을 통한 출력 밀도 개선 효과를 확인하기 위하여 분배 및 배출 유로를 두 개로 증가시킨 실험을 수행하였다. 본 실험에서는 출력 밀도를 추가 개선하는 방안으로 유로 두께를 0.2 mm로 줄였고, 고농도 용액과 저농도 용액의 유량은 8 mL/min으로 고정하였다. Fig. 6은 분배 및 배출 유로 개수 증가 시의 출력 밀도 변화이다. 분배 및 배출 유로를 두 배로 증가시켰을 때, 출력 밀도는 한 개의 분배 및 배출 유로 대비 24% 상승하였다.

4. 결론

본 연구에서는 내부 유로 형상을 변수로 하여 역전기투석 장치의 출력 밀도에 대한 평가를 수행하였다. 유로에서 중횡비가 줄어들 때, 각 모서리부의 음영 지역이 감소하는 효과로 인해 출력 밀도가 상승하는 결과를 얻었다. 이를 응용하는 방안으로 주 유로와 연결되는 분배 및 배출 유로의 개수를 조정하여 평가를 진행하였고, 고정된 조건에서 24% 출력 밀도 증가를 얻었다. 유로에 삽입되는 직조망의 개방비를 변경하며 역전기투석 장치의 출력 밀도를 측정하였고, 모든 유량 조건에서 개방비 증가와 함께 출력 밀도가 증가하였다. 직조망을 포함하지 않은 100% 개방비 조건과의 비교를 수행하였고, 저유량 조건에서는 직조망이 포함된 유로가 고유량 조건에서는 직조망을 포함하지 않은 유로가 더 높은 출력 밀도를 가졌다. 이를 통해 저유량 조건에서는 확산 경계층에 대한 영향이 고유량 조건에서는 음영 지역에 대한 영향이 출력 밀도를 저감한다는 것을 알 수 있었다. 본 실험결과로부터 얻어진 유로 형상에 대한 기본적인 경향을 토대로 향후 연구에서는 유로의 모든 부분에서 유체를 균일하게 배분할 수 있는 헤더 구조의 도입 및 확산 경계층에 대한 영향을 효과적으로 감소시키며 개방비를 증가할 수 있는 유로 구조물의 개발을 진행할 것이다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부의 중견연구자지원사업(핵심)(과제번호: 2017R1A2A2A05001329)의 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

(References)

- (1) Berrouche, Y. and Pillay, P., 2012, "Determination of Salinity Gradient Power Potential in Quebec, Canada," *J. Renewable Sustainable Energy*, Vol. 4, No. 5, pp.
- (2) Tedesco, M., Scalici, C., Vaccari, D., Cipollina, A., Tamburini, A. and Micale, G., 2016, "Performance of the First Reverse Electrodialysis Pilot Plant for Power Production from Saline Waters and Concentrated Brines," *J. Memb. Sci.*, Vol. 500, pp. 33~45.
- (3) Tedesco, M., Cipollina, A., Tamburini, A. and Micale, G., 2017, "Towards 1kW Power Production in a Reverse Electrodialysis Pilot Plant with Saline Waters and Concentrated Brines," *J. Memb. Sci.*, Vol. 522, pp. 226~236.
- (4) Kwon, K., Park, B. H., Kim, D. and Kim, D., 2015, "Evaluation of Reverse Electrodialysis System with Various Compositions of Natural Resources," *Tran. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 39, No. 6, pp. 513~518.
- (5) Zhu, X., He, W. and Logan, B. E., 2015, "Reducing Pumping Energy by using Different Flow Rates of High and Low Concentration Solutions in Reverse Electrodialysis Cells," *J. Memb. Sci.*, Vol. 486, pp. 215~221.
- (6) Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., 2011, "Power Generation using Profiled Membranes in Reverse Electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, Vol. 385-386, pp. 234~242.
- (7) Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., 2011, "Doubled Power Density from Salinity Gradients at Reduced Intermembrane Distance," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 45, No. 16, pp. 7089~7095.
- (8) Kwon, K., Han, J., Park, B. H., Shin, Y. and Kim, D., 2015, "Brine Recovery using Reverse Electrodialysis in Membrane-based Desalination Processes," *Desalination*, Vol. 362, pp. 1~10.
- (9) Guler, E., Elizen, R., Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., 2013, "Performance-determining Membrane Properties in Reverse Electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, Vol. 446, pp. 266~276.
- (10) Kim, D. H., Park, B. H., Kwon, K., Li, L. and Kim, D., 2017, "Modeling of Power Generation with Thermolytic Reverse Electrodialysis for Low-grade Waste Heat Recovery," *Appl. Energy*, Vol. 189, pp. 201~210.
- (11) Veerman, J., de Jong, R. M., Saakes, M., Metz, S. J. and Harmsen, G. J., 2009, "Reverse Electrodialysis: Comparison of Six Commercial Membrane Pairs on the Thermodynamic Efficiency and Power Density," *J. Memb. Sci.*, Vol. 343, No. 1-2, pp. 7~15.
- (12) Kim, H. K., Lee, M. S., Lee, S. Y., Choi, Y. W., Jeong, N. J. and Kim, C. S., 2015, "High Power Density of Reverse Electrodialysis with Pore-filling ion Exchange Membranes and a High-open-area Spacer," *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, pp. 16302~16306.
- (13) Tedesco, M., Tamburini, C. A., Micale, G., Helsen, J. and Papapetrou, M., 2015, "REAPower: use of Desalination Brine for Power Production Through Reverse Electrodialysis," *Desalination Water Treat.*, Vol. 53, No. 12, pp. 3161~3169.
- (14) Tedesco, M., Cipollina, A., Tamburini, A., van Baak, W. and Micale, G., 2012, "Modelling the Reverse Electrodialysis Process with Seawater and Concentrated Brines," *Desalination Water Treat.*, Vol. 49, No. 1-3, pp. 404~424.
- (15) Długolecki, P., Dąbrowska, J., Nijmeijer, K. and Wessling, M., 2010, "Ion Conductive Spacers for Increased Power Generation in Reverse Electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, Vol. 347, No. 1-2, pp. 101~107.
- (16) Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., 2014, "Enhanced Mixing in the Diffusive Boundary Layer for Energy Generation in Reverse Electrodialysis," *J. Memb. Sci.*, Vol. 453, pp. 312~319.