

RED 전력밀도에 미치는 해수/담수 유량의 영향 Effect of Seawater/Fresh Water Flow Rates on Power Density of Reverse Electrodialysis

나종찬 · 김한기* · 김찬수* · 한문희†

Jong-Chan Na · Han-Ki Kim* · Chan-Soo Kim* · Moon-Hee Han†

충남대학교 에너지과학기술대학원 · *한국에너지기술연구원 해양융복합연구실
Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

*Jeju Global Research Center, Korea Institute of Energy Research

(Received September 5, 2014; Revised September 22, 2014; Accepted September 29, 2014)

Abstract : Reverse electrodialysis (RED) is a technique to produce electricity from two feed water that has different salinity. Recently, RED has been considered the attractive technology because this new process has large global potential and possibility to generate energy from abundant but largely unused resources. To make RED an economically attractive technology, the optimization of operation condition should be developed. In this study, we investigate the relation of internal resistance to power density of RED. And the effect of sea water and fresh water flow rate on power density was confirmed. To minimize the internal resistance and to increase power density of RED, the ratio of sea water and fresh water flow rate was optimized. Experimental result show the best performance with 1.30 W/m² of power density at 1.7 flow ratio of seawater/freshwater.

Key Words : Salinity Gradient Power, Reverse Electrodialysis, Power Density, Flow Rate, Optimization

요약 : 최근 해수와 담수의 염분농도차를 이용하여 발전하는 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)은 잠재량이 크고 지속적 전력생산이 가능한 친환경적이며 미래지향적 신재생에너지로 인식되어 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 RED 기술의 상용화를 위해서는 최적화된 운전조건을 찾는 것이 중요하며 특히, 스택 내부의 저항을 최소화하는 연구가 절실한 상황이다. 본 연구에서는 RED의 중요한 운전조건인 해수와 담수의 공급유량이 내부저항에 미치는 영향을 조사하고, 해수와 담수의 유량비에 따른 내부저항과 전력밀도의 관계를 고찰하여 최적의 운전조건을 실험적으로 파악하였다. 그 결과 전체유량 80 mL/min에서 최적의 해수/담수 유량비는 1.7이었으며, 이때 전력밀도는 1.30 W/m²을 얻을 수 있었다.

주제어 : 염분차발전, 역전기투석, 전력밀도, 유량, 최적화

1. 서론

최근 기후변화의 가속화와 온실가스 배출 저감에 대한 관심과 압박이 심화되고 있어 지속 가능한 신재생에너지원의 개발 및 보급이 중요한 관심사가 되고 있다. 그런 가운데 해수와 담수의 염분농도차를 이용한 염분차발전은 기존의 신재생에너지원과 다르게 기상조건이나 시간 등에 제약 없이 지속적 전력생산이 가능한 환경친화적이며 미래지향적 신재생에너지 기술로 부각되고 있다.¹⁾ 염분차발전의 잠재량은 강물과 바닷물을 이용 시 오늘 날 전세계 전력소비량과 유사한 2.4~2.6 TW을 가지고 있으며, 바닷물만을 이용하면 그 잠재량은 무한하다고 보고되고 있다.^{2,3)}

역전기투석(reverse electrodialysis, RED)은 전기를 공급하여 전해질 농도차를 발생시키는 일반적인 전기투석(electrodialysis, ED)공정과는 반대로 해수와 담수의 염분농도차를 이용하여 전기를 생산하는 기술이다. 특히, RED방식은 삼투압차에 의해 물을 통과시킨 후에 터빈을 돌려 에너지를 회수하는 압력지연 삼투발전(pressure retarded osmosis, PRO)과 달리 일반적인 전지와 마찬가지로 해수와 담수의

염분농도차에 의한 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 전환하기 때문에 에너지 수효발생시 대응 속도가 빠르고 고정 전환 시 발생하는 에너지의 손실을 줄일 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{4,5)}

RED는 1954년 Pattle에 의해 제안된 기술로 스택의 양 끝단에 양극과 음극이 위치하고 그 사이에 양이온교환막(cation-exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion-exchange membrane, AEM)이 교대로 배열되며 막 사이에는 유로를 형성하는 스페이서와 가스켓이 삽입되어 있는 구조로 되어 있다.⁵⁾ 해수와 담수가 각각 이온교환막 사이로 공급되어 흐르면, 염분농도차로 인해 해수 중의 양이온(Na⁺ 이온)과 음이온(Cl⁻ 이온)이 이온교환막을 통해 선택적으로 이동하며 이 때 전기화학적 위치에너지가 생긴다. 이온교환막을 통해 형성된 전기화학적 위치에너지는 전극 용액에 포함된 산화환원 쌍(redox couple)의 산화환원 반응을 통해 전류를 만들어 발전이 된다.

이온교환막 사이에서 해수와 담수의 염분농도차로 인해 생성된 전위차는 식 (1)의 Nernst equation으로 나타낼 수 있다.

† Corresponding author E-mail: mhhan@cnu.ac.kr Tel: 042-821-8600 Fax: 042-821-8839

$$E = N_m \cdot \alpha \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(\frac{y_{sea} \cdot c_{sea}}{y_{river} \cdot c_{river}} \right) \quad (1)$$

위 식에서 E (V)는 기전력 (electromotive force), 막의 개수 N_m , 투과도 α , 이상기체상수 R (8.314 J/mol·K), 절대온도 T (K), 원자가 이온 z , Faraday 상수 F (96,485 C/mol), 활성계수 γ , 농도 c (mol/L)이다.

외부로 전류가 흐르지 않는 상태에서 얻을 수 있는 전위차를 open circuit voltage (OCV, E_{OCV})라고 한다. 해수 속의 이온은 이온교환막을 통해 해수에서 담수로 이동하기 때문에 RED 스택 안에는 농도변화가 생기는데, 이로 인하여 E 의 이론 값과 실제 얻어지는 E_{OCV} 는 차이를 보이게 된다.⁶⁾ 농도 변화는 두 가지로 형태로 나타나는데, 이온교환막을 기준으로 수직방향으로 나타나는 경계층에서의 농도변화(η_{BL})와 수평방향으로 나타나는 용액의 농도변화(η_{AC})로 나눌 수 있다. 이와 같은 RED 스택 내에서 국부적인 농도구배는 움직임 및 비움저항을 증가시켜 RED 스택에서 발생하는 전위차를 감소시키는 주된 원인이 되며, 이러한 저항들이 반영되어 측정된 OCV를 이용하여 전력밀도를 식 (2)로 계산할 수 있다.⁷⁾

$$P = \frac{OCV^2}{4 \cdot R_i \cdot N_m} \quad (2)$$

전력밀도는 OCV와 내부저항 값으로부터 얻을 수 있으며, 식 (2)에서 R_i ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)는 RED 스택의 내부전체의 저항으로 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$R_i = R_{ohmic} + R_{AC} + R_{BL} \quad (3)$$

내부 전체 저항은 3개의 요소로 나눌 수 있는데 1) 단위 면적당 저항, R_{ohmic} , 2) 용액의 농도변화에 따른 저항, R_{AC} ,

3) 경계층에서의 농도변화에 따른 저항, R_{BL} 이 있다.^{4,8)} 내부전체저항 중 R_{ohmic} 은 생성된 전압에서 전류와 옴의 법칙으로부터 얻을 수 있으며, R_{AC} 는 입구와 출구의 공급용액 사이에서 발생하는 농도변화로부터 얻을 수 있다.^{4,8)} R_{BL} 은 막 계면에서의 농도변화에 의존하며, 실험 데이터를 이용하여 계산된다.⁹⁾ 이러한 내부저항은 모두 RED 전력밀도를 감소시키는 요인이기 때문에 소재개발과 운전조건의 최적화를 통하여 내부저항을 최소화하는 노력이 필요하다. 또한 내부저항은 RED를 구성하는 스페이서와 이온교환막의 전도도 등의 소재에도 영향을 받지만, 같은 소재를 사용하더라도 운전조건에 따라 달라지기 때문에 최적의 운전기출 개발이 중요하다.⁴⁾

지금까지의 RED에 대한 연구들은 RED 발전에 있어서 중요한 요소인 해수와 담수의 농도, 이온교환막의 특성, 스페이서의 형태, 전극소재 등에 관하여 진행되었다.^{6,8,10-13)} 이러한 연구들은 주로 RED 구성요소들에 대한 연구이기 때문에 RED 기술의 상용화를 위해서는 최적화된 RED 운전조건에 대해 연구되어야 하며 특히, 최적의 운전조건을 통한 RED 스택의 내부저항을 최소화하는 연구가 진행되어야만 한다.

본 연구에서는 RED의 성능을 개선하기 위하여 해수와 담수의 공급유량의 변화가 RED 스택의 내부저항에 미치는 영향을 조사하였다. 해수와 담수가 공급되었을 때 각각의 저항이 전력밀도에 미치는 영향을 조사하였으며, 해수와 담수의 유량비에 따른 내부저항과 전력밀도의 관계를 확인하고 최적의 운전조건을 실험적으로 파악하였다.

2. 실험

2.1. RED 시스템

RED의 구성과 원리를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용

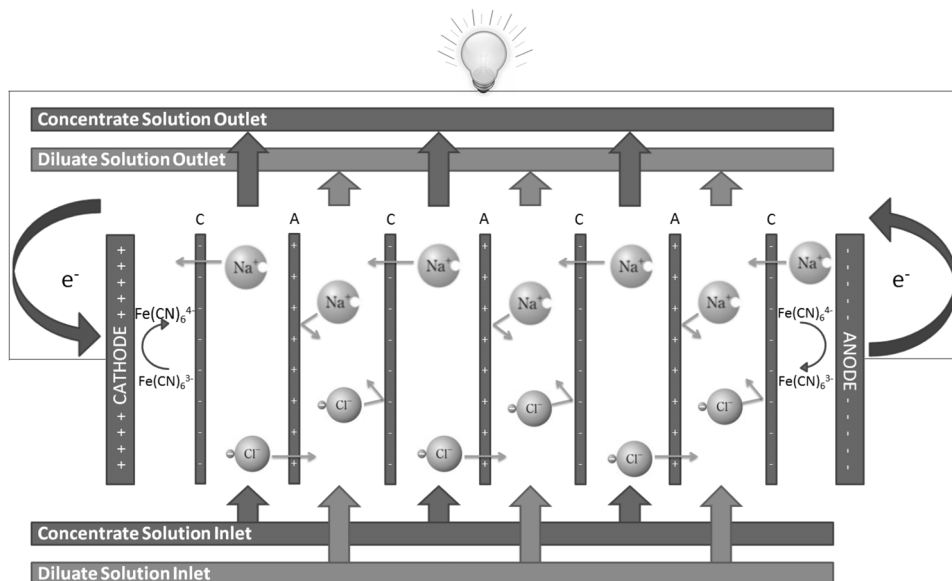


Fig. 1. Principle of reverse electro dialysis (RED).

한 RED는 양극과 음극의 전극, 교대로 배열된 CEM과 AEM, 그리고 막 사이에 유로를 형성하는 스페이서로 구성되어 있으며 총 5셀을 적층하여 실험하였다. 실험에 사용된 이온교환막은 두께 30 μm 로, 음이온교환막(FAS 30, Fumatech, Germany)과 양이온교환막(FKS 30, Fumatech, Germany)을 사용하였으며 막당 유효면적은 0.0019 m^2 이었다. 가스켓은 PTFE 재질의 두께 200 μm 인 것을 사용하였고, 스페이서는 두께 200 μm 의 직조형태의 메쉬를 사용하였다. 해수와 담수를 공급하기 위하여 연동펌프(L/S Easy Load II, Masterflux)를 사용하였고, 전위차측정기(SP2 Potentiostat, ZIVE LAB)와 전류계를 사용하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 모든 측정은 재연성을 확보하기 위하여 2회 이상 반복 측정하였다.

2.2. 용액제조

해수와 담수는 이차 증류수에 염화나트륨(NaCl, SAMCHUN, 99 %) 시약을 혼합하여 제조하였으며, 해수는 30 g NaCl/L (0.513 M, 48 mS/cm), 담수는 1 g NaCl/L (0.017 M, 2.2 mS/cm)의 농도로 제조하여 사용하였다. 전극용액은 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.05 mol/L), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.05 mol/L)와 염화나트륨(1 mol/L)을 혼합하여 50 mL/min의 유량으로 공급하였다. 그리고 전극은 해수에 사용이 적합하고 전극특성이 좋은 백금이 코팅된 니오븀 전극(크기 10 × 10 cm)을 사용하였다.

2.3. 실험 조건

해수 및 담수의 유량변화에 따른 출력변화를 측정하기 위하여 해수 유량을 10 mL/min로 고정한 후에 해수의 유량을 5~100 mL/min으로 점차 증가시켜 가면서 전력밀도를 측정하였다. 담수 유량을 10 mL/min로 고정한 경우는 해수의 유량을 5~100 mL/min으로 변화시켜 가면서 전력밀도를 측정하였다. 전체 공급유량의 변화가 미치는 영향을 확인하기 위해서는 해수와 담수의 공급 유량 비율을 1:1로 고정하고 공급유량을 10 mL/min에서 최대 100 mL/min까지 변화시켜 전력밀도를 측정하였다. 다음으로 해수/담수 유량비에 따른 영향을 확인하기 위하여 전체유량을 80 mL/min로 고정한 후 해수/담수의 유량비를 약 0.1~7.0로 변화시키며 전력밀도를 측정하였다. 자세한 실험 조건은 Table 1에 정리하였다. 모든 실험은 25±2 °C 온도조건에서 진행하였다.

Table 1. Experimental flow conditions

No.	Seawater (mL/min)	Fresh water (mL/min)	Electrode solution (mL/min)
1	10	5~100	50
2	5~100	10	50
3	10~100	10~100	50
4	5~75	5~75	50

3. 결과 및 고찰

RED에서 해수와 담수의 유량변화가 전력밀도에 미치는

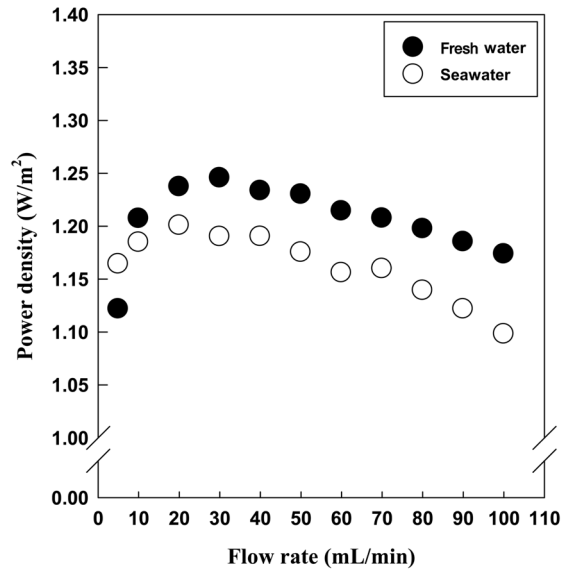


Fig. 2. Power density at various flow rates.

영향을 조사하고 Fig. 2에 나타내었다. 실험은 해수와 담수 중 한 쪽의 유량을 10 mL/min으로 고정하고, 다른 한 쪽의 유량을 5~100 mL/min으로 점차 증가시켜 가면서 전력밀도를 측정하였다. Fig. 2에서 보듯이 해수보다 담수의 유량변화가 전력밀도 변화에 더 큰 영향을 미쳤으며, 해수보다 담수 쪽의 유량이 클 때 상대적으로 높은 전력밀도를 나타내었다. 이는 해수중의 이온이 이온교환막을 통하여 담수 쪽으로 이동할 때 해수 및 담수 측 이온교환막 표면에서는 농도분극(R_{BL})에 따른 농도분극이 발생하여 이온의 이동을 감소시키는 원인이 되는데, 담수 유량의 증가는 유속을 증가시켜 담수 측 이온교환막 표면에서의 농도분극 현상을 감소시키는 것으로 판단된다.⁴⁾ 농도분극이 감소함에 따라 내부 저항이 감소하였고 이를 통해 전체적인 출력이 증가한 것으로 보인다. 하지만 Fig. 2에 나타내고 있듯이 지속적인 유량증가는 오히려 전력밀도를 감소시키는 것으로 나타났다. 이는 담수 유량의 증가는 결국 담수 쪽의 이온농도를 감소시켜 R_{ohmic} 을 증가시키는 결과를 초래하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 실험결과는 공급용액의 유량변화가 셀 내부 저항 요소인 R_{ohmic} 과 R_{BL} 의 밀접한 관계를 갖는다는 것을 나타내며, 내부저항을 줄이기 위해서는 담수 유량의 최적화가 중요하다는 것을 시사한다.

다음으로는 전체 공급유량이 미치는 영향을 확인하였다. 해수와 담수의 공급 유량 비율을 1:1로 고정하고 공급유량을 10 mL/min에서 최대 100 mL/min까지 변화시켜 전력밀도를 측정하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 전체 공급유량이 증가할수록 전력밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 해수와 담수의 공급유량이 100 mL/min일 때, RED의 전력밀도는 1.30 W/m^2 를 나타내었다. 해수 유량의 증가는 단위 시간당 공급되는 이온량의 증가를 가져오기 때문에 전력밀도가 증가하는데 기여한다. 또한 전체유량의 증가는 셀 내부에서 유체의 체류시간 감소를 유발하기 때문에 셀 내부에

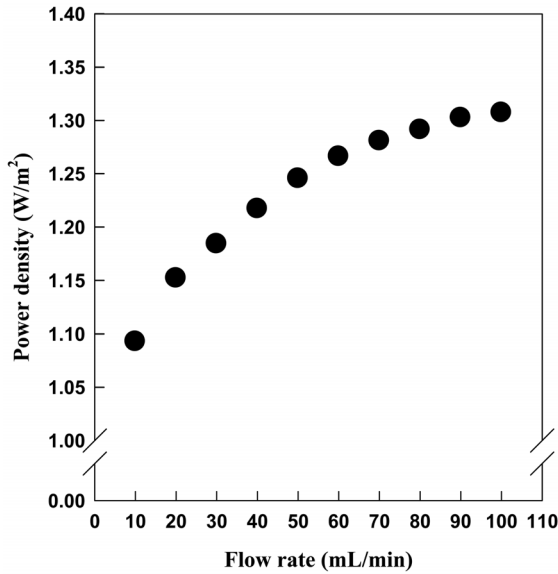


Fig. 3. Effect of sea water and fresh water flow rates on power density.

서 수평과 수직방향으로 생기는 농도변화(R_{BL} 와 R_{AC})를 줄이는 효과도 있는 것으로 판단된다. 하지만 계속적인 유량의 증가는 체류시간 감소로 인한 이온이동 감소를 초래하기 때문에 RED 효율 측면에서는 사용하는 셀의 크기에 맞는 적절한 유량을 선정하는 것이 중요하다.

다음으로는 전체유량을 80 mL/min로 고정하고 최적의 해수와 담수 유량비를 조사하였다. Fig. 4에서 보듯이 전력밀도는 해수/담수의 유량비가 증가할수록 증가하다가 1.7을 넘어서는 감소하는 경향을 나타내었다. 해수/담수의 유량비가 증가할수록 해수의 이온농도가 높아져 이온교환막을 통한 이온이 증가되어 내부저항 요소인 R_{ohmic} 은 감소되나, 이온교환막 표면에서의 농도분극 현상도 증가되어 R_{BL} 이 증가하는 현상이 발생된다.¹³⁾ 해수/담수의 유량비가 작을

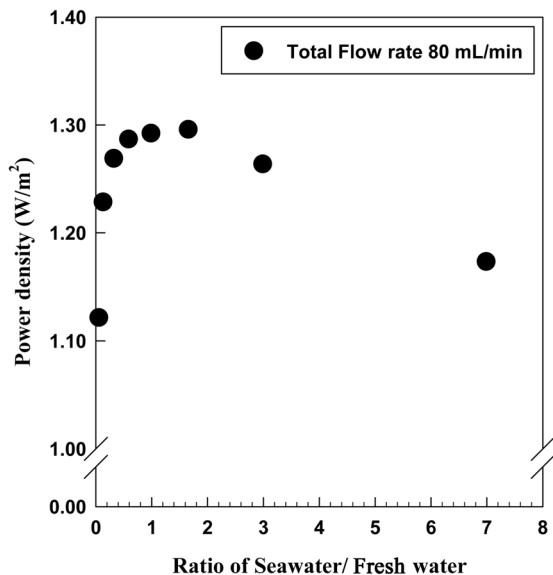


Fig. 4. Effect of sea water/fresh water flow ratio on power density.

때는 막 계면에서의 농도변화가 감소하여 내부저항은 작지만 해수에서 공급되는 이온농도가 낮아 출력이 작아지며, 해수/담수의 유량비가 클 때는 막 계면에서의 농도변화가 증가하여 내부저항 증가로 인해 출력이 감소된다.

해수/담수의 유량비가 1.7 이하에서는 유량비가 증가할수록 농도분극 현상에 의한 R_{BL} 의 증가보다 이온교환막을 통한 이온의 이동이 극대화되고 이러한 현상이 셀의 내부저항 요소인 R_{ohmic} 의 감소를 유발시켜 전력밀도 향상에 유도한 것으로 보인다. 그러나 유량비가 1.7 이상인 경우에는 해수의 이온농도가 증가하고 이 때문에 이온교환막 표면에서의 농도분극 현상이 커져 전력밀도가 감소한 것으로 보인다. 본 실험에서는 해수/담수 유량비가 0.6~1.7 사이에서 가장 높은 전력밀도 값을 나타내었으며, 이는 내부저항과 이온농도를 고려할 때 가장 적절한 유량비로 판단된다. 이 값은 Fig. 3에서 얻은 해수와 담수의 유량이 각각 100 mL/min의 경우와 같은 값으로 전체유량을 줄이고도 적절한 유량비를 사용함으로써 출력을 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 내부저항을 줄이는 것이 전력밀도 향상에 큰 영향을 미친다는 것을 나타내며, 최적의 유량비를 사용함으로써 RED 운전에 소모되는 해수 및 담수의 양을 최소화할 수 있어 RED의 경제성 확보에 기여할 수 있다는 것을 시사한다.

4. 결론

본 연구에서는 RED의 발전효율에 미치는 해수와 담수 공급유량의 영향을 조사하였다. 해수와 담수가 공급되었을 때 각각의 저항이 전력밀도에 미치는 영향을 조사하였으며, 해수와 담수의 유량비에 따른 내부저항과 전력밀도의 관계를 확인하고 최적의 운전조건을 실험적으로 파악하였다. 담수는 내부저항 요소 R_{BL} 에 해수보다 더 큰 영향을 미쳤으며, 적절한 담수유량의 증가는 R_{BL} 을 감소시켜 전력밀도의 향상을 나타내었다. 또한 전체 해수와 담수 유량의 증가는 이온농도의 증가와 내부저항의 감소를 유발하여 전력밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 실험결과를 바탕으로 본 실험에서 사용한 RED 스택의 최적의 해수/담수 유량비는 전체유량 80 mL/min에서 0.6~1.67이었으며, 이때 전력밀도 1.30 W/m²이었다. 이는 내부저항과 이온농도를 고려할 때 가장 적절한 유량비로 판단된다. 이러한 실험결과들은 해수/담수의 유량비 조절만으로도 출력을 향상시킬 수 있다는 것을 나타내며, 내부저항을 줄이는 것이 전력밀도 향상에 큰 영향을 미친다는 것을 보여주는 것으로 향후 RED의 연구에서 고려해야 할 중요한 공정요인으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B4-2451-02)과 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평

가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 201430-30071240)임.

기호설명

- E : 기전력
- N_m : 막의 개수
- α : 투과도
- R : 이상기체상수(8.314 J/mol·K)
- T : 절대온도, (K)
- z : 원자가 이온
- F : Faraday 상수(96,485 C/mol)
- γ : 활성계수
- C : 농도(mol/L)
- R_{ohmic} : 단위 면적당 저항
- R_{Ac} : 용액의 농도변화에 따른 저항
- R_{BL} : 경계층에서의 농도변화에 따른 저항

KSEE

Reference

1. Pattle, R. E., "Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile," *Nature*, **174**, 660 (1954).
2. Wick, G. L. and Schmitt, W. R., "Prospects for renewable energy from sea," *Mar. Technol. Soc. J.*, **11**, 16~21(1977).
3. Post, J. W., Hamelers, H. V. M. and Buisman, C. J. N., "Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electro-dialysis system," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5785~5790(2008).
4. Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., "Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7089~7095(2011).
5. Shin, D. W., Kim, H. K., Kim, T. H., Park, J. S. and Jeon, D. H., "Numerical Analysis for the Effect of Spacer in Reverse Electrodialysis," *Clean Technol.*, **19**, 1~7(2013).
6. Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J. and Harmsen, G. J., "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**, 9207~9212(2010).
7. Dlugolecki, P., Nymeyer, K., Metz, S. and Wessling, M., "Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients," *J. Membr. Sci.*, **319**, 214~222(2008).
8. Vermaas, D. A., Saakes, M. and Nijmeijer, K., "Power generation using profiled membranes in reverse electro-dialysis," *J. Membr. Sci.*, **385~386**, 234~242(2011).
9. Lacey, R. E., "Energy by Reverse Electrodialysis," *Ocean Eng.*, **7**, 1~47(1980).
10. Veerman, J., De Jong, R. M., Saakes, M., Metz, S. J. and Harmsen, G. J., "Reverse electro-dialysis: comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density," *J. Membr. Sci.*, **343**, 7~15(2009).
11. Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J. and Harmsen, G. J., "Reverse electro-dialysis: performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water," *J. Membr. Sci.*, **327**, 136~144(2009).
12. Post, J. W., Hamelers, H. V. M. and Buisman, C. J. N., "Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electro-dialysis system," *J. Membr. Sci.*, **330**, 65~72(2009).
13. Dlugolecki, P., Gambier, A., Nijmeijer, K. and Wessling, M., "Practical potential of reverse electro-dialysis as process for sustainable energy generation," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6888~6894(2009).