

전류밀도와 전기삼투 현상이 전기투석 공정의 탈염성능에 미치는 영향

천은서^{*,**} · 최재환^{*,**},[†]

*공주대학교 화학공학부, **공주대학교 미래지속가능기술연구소
(2023년 3월 29일 접수, 2023년 4월 19일 수정, 2023년 4월 25일 채택)

Effect of Current Density and Electroosmotic Phenomena on the Desalination Performance of the Electrodialysis Process

Eun-Seo Cheon^{*,**} and Jae-Hwan Choi^{*,**},[†]

**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea*
***Center for Future Sustainable Technology, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea*
(Received March 29, 2023; Revised April 19, 2023; Accepted April 25, 2023)

초 록

이 연구에서는 전류밀도와 전기삼투 현상이 전기투석(electrodialysis, ED)의 탈염성능에 미치는 영향을 분석하였다. 농축액의 농도를 10~200 g/L로 변화시키면서 정전압 조건에서 ED 실험을 진행하였다. ED 운전과정에서 스택에 공급되는 전류밀도와 전하량, 희석액과 농축액의 농도, 그리고 전기삼투에 의한 물 이동량을 측정하여 탈염성능을 분석하였다. 농축액의 농도가 증가함에 따라 이온교환막의 선택성이 감소하여 전류효율이 감소하였다. 또한 전류효율은 스택에 공급되는 전류밀도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 전류밀도가 15 mA/cm² 이상에서는 역 확산이 억제되어 전류효율이 증가하였다. ED 운전과정에서 전기삼투에 의한 물 이동량을 분석하였다. 물 이동량은 농축액과 희석액의 농도비에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다. 농도비가 100 이상에서는 삼투압에 의한 물 이동량이 급격히 증가하여 200 g/L 이상의 농축액을 얻는데 한계가 있는 것으로 나타났다.

Abstract

In this study, we analyzed the effects of current density and electroosmotic phenomena on the desalination performance of electrodialysis (ED). We conducted ED experiments under constant voltage conditions, changing the concentration of the concentrate solution from 10 to 200 g/L. During the ED operation, we measured the current density and charge supplied to the stack, the concentration of the diluted and concentrated solutions, and the amount of water transported by electroosmosis to analyze desalination performance. As the concentration of the concentrated solution increased, the selectivity of the ion exchange membrane decreased, resulting in a decrease in current efficiency. Moreover, the current efficiency was found to be influenced by the current density supplied. When the current density exceeded 15 mA/cm², back diffusion of ions was suppressed, leading to an increase in current efficiency. We also investigated the specific water transport by electroosmosis during the ED operation. We found that the amount of water transported increased proportionally to the concentration ratio of the concentrated and diluted solutions. When the concentration ratio exceeded 100, the specific water transport rapidly increased due to osmotic pressure, making it challenging to obtain a concentrated solution greater than 200 g/L.

Keywords: Electrodialysis, Ion exchange membrane, Current density, Electroosmosis, Current efficiency

1. 서 론

인구증가와 산업화가 진행되면서 생활용수와 산업용수에 대한 수요가 급증하여 전 세계적으로 물 부족 문제가 심화되고 있다[1,2]. 이에 안정적인 용수 공급을 위한 수단으로 탈염기술에 대한 중요성이

점점 높아지고 있다. 대표적인 탈염기술에는 증발(evaporation), 역삼투(reverse osmosis, RO), 전기투석(electrodialysis, ED), 이온교환(ion exchange, IX), 전기탈이온(electrodeionization, EDI), 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 등이 있다[3-5]. 최적의 탈염기술을 선정하는 과정에서 염수의 농도는 가장 중요한 고려사항이다. 증발법은 고 농도 염수(>10%)의 탈염에 적합하다. 반면, 저 농도 염수(<1000 mg/L)의 탈염에는 IX, EDI, CDI 등이 경제적인 것으로 알려져 있다. 그리고 중간 농도의 염수에는 RO와 ED 기술이 보편적으로 활용되고 있다. 최근에는 에너지 소모량을 줄이기 위해 여러 탈염기술들이 결합된 형태로 탈염공정에 활용되고 있다[6,7].

[†] Corresponding Author: Kongju National University, Department of Chemical Engineering, Cheonan 31080, Korea; Kongju National University, Center for Future Sustainable Technology, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9362 e-mail: jhchoi@kongju.ac.kr

탈염성능을 나타내는 지표 중에서 회수율(water recovery)은 유입수 대비 처리수의 비율을 의미한다[8]. 회수율이 높아질수록 처리수(생산수)는 증가한다. 그리고 농축액 발생량의 감소로 폐액의 처리비용을 낮출 수 있기 때문에 탈염과정에서 가급적 회수율을 높이는 것이 바람직하다. RO는 탈염기술 중 가장 많이 활용되는 기술로 반투막에 압력을 가해 물을 통과시켜 염을 제거한다[4]. RO 공정에서 작동 압력은 유입수의 염 농도에 비해하기 때문에 염 농도가 높아질수록 에너지 소모량이 증가한다. 또한 농축액의 농도가 높아질수록 투과율이 감소하고 막 오염 가능성이 증가한다. 이처럼 RO 기술은 다양한 공정에서 가장 많이 활용되고 있는 탈염기술이지만 회수율을 높이는 데는 한계가 있다.

ED는 이온교환막(ion exchange membrane, IEM)과 전기장을 이용한 탈염기술이다. 양극과 음극 사이에 양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)을 교대로 배열한 후 전원을 공급하여 이온을 제거한다. IEMs 사이에 염수를 공급하면서 전기장을 인가하면 양이온과 음이온은 각각 CEM과 AEM을 투과하지만 그 다음에 배열된 AEM과 CEM을 투과하지 못한다. 그 결과 스택 내부에는 이온 농도가 감소하는 희석조와 투과된 이온이 쌓이는 농축조가 형성되어 탈염이 이루어진다[9]. ED 공정은 전기장을 구동력으로 하기 때문에 에너지 소모량은 농축액의 농도에 큰 영향을 받지 않는다. 또한 RO 기술에 비해 막 오염 가능성이 적다. 따라서 ED는 고농도 농축이 필요한 탈염공정에 효과적으로 활용될 수 있다. ED는 해수나 염수의 담수화뿐만 아니라 산업공정에서 발생하는 염수의 탈염, 산과 염기의 정제, 귀금속 회수, 의약품 및 식품의 분리/정제 등에 폭넓게 활용되고 있다[10-14].

ED 공정의 운전과정에서 희석액(diluate)의 농도는 감소하고 농축액(concentrate)의 농도는 증가한다. ED 공정의 회수율을 높이기 위해서는 농축액의 농도를 최대한 높여야 한다. 그러나 이 과정에서 희석액과 농축액의 농도차에 의한 역 확산(back diffusion)과 전기삼투(electro-osmosis) 현상이 일어난다[15-18]. ED 시스템에서 농축액의 농도가 높아지면 IEM의 선택성이 감소하여 농축조로 이동한 이온이 다시 희석조로 이동하는 역 확산이 일어난다. 그 결과 탈염효율과 전류효율이 감소하여 에너지 소모량이 증가한다. 한편 수용액 중의 이

온들은 이온이 갖고 있는 전하에 의해 주변의 극성 물 분자가 정전기적으로 결합된 수화된 형태로 존재한다[16]. 또한 희석조와 농축조의 농도차로 인해 삼투압이 발생한다. 그 결과 수화된 이온과 삼투압으로 인해 전기투석 과정에서 희석조에서 농축조로 물이 이동하는 전기삼투 현상이 발생한다. ED 공정에서 역 확산과 전기삼투 현상은 농축액의 최적 농도를 결정하는 중요한 요인이다. 그럼에도 불구하고 희석액과 농축액의 농도차에 의한 역 확산과 전기삼투 현상에 대한 체계적인 연구는 거의 이루어지지 않았다.

이 연구에서는 ED 시스템을 이용한 염수의 농축과정에서 역 확산과 전기삼투 현상을 정량적으로 분석하였다. 이를 통해 ED 공정을 효율적으로 운전하기 위한 운전조건과 농축액의 최적 농도를 도출하고자 하였다. 자체 제작한 ED 스택을 이용하여 일정한 농도의 희석액에 대해서 농축액의 농도를 변화시키면서 정전압 조건에서 탈염실험을 수행하였다. 탈염을 진행하는 동안 스택에 인가된 전류, 전하량, 희석액과 농축액의 농도, 그리고 농축액의 질량 변화를 측정하였다. 시간에 따른 전하량과 희석액의 농도로부터 순간 전류효율을 계산하여 전류밀도가 탈염성능에 미치는 영향을 분석하였다. 그리고 농축액의 질량 변화로부터 전기삼투에 의한 물의 이동량을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 전기투석 스택 및 탈염실험 장치

탈염실험을 진행하기 위해 ED 스택을 제작하였다. 티타늄 판에 IrO_2 가 코팅된 불용성 전극을 양극과 음극으로 사용하였다. 두 전극 사이에 CEM (CSE, Astom Co., Japan)과 AEM (ASE, Astom Co., Japan)을 교대로 배열하였다. 그리고 이온교환막 사이 1 mm 두께의 스페이서를 삽입하여 희석액과 농축액이 공급되도록 하였다. 스택 제작에 사용된 IEM의 유효 막 면적은 55 cm^2 ($5.0 \times 11 \text{ cm}^2$)였고 각각의 IEM을 5장씩 적층하여 총 막 면적은 275 cm^2 였다. 전극과 IEM 사이에 스페이서를 삽입하여 전극용액을 공급하였다.

Figure 1은 제작한 ED 스택을 이용한 탈염실험 장치의 구성도를 도시한 것이다. 다이어프램 펌프(DX-8000-0350, KOTEC Co., Korea)를 이용하여 전극용액, 희석액, 농축액을 ED 스택에 공급하고 유출수는

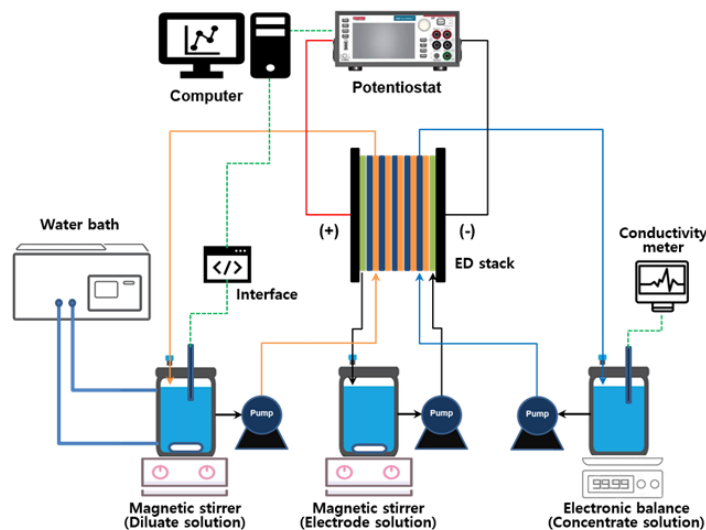


Figure 1. Schematic diagram of the desalination experiment using an electrodiagnosis system.

다시 각 용액의 수조로 순환되도록 하였다. 희석액 수조는 이중 자켓 반응조를 사용하였고 순환형 항온수조(RW-1025G, Jeio Tech., Korea)에 연결하여 용액의 온도를 25 °C로 일정하게 유지하였다. 탈염실험을 진행하기 전에 각각의 용액을 따로 ED 스택에 공급하여 스택 내부에서 용액이 누출되지 않는 것을 확인하였다.

Potentiostat (WPG100, WonA Tech. Co., Korea)을 통해 스택에 전원을 공급하였다. 희석액 수조에 전기전도도 센서(Con-BTA, Vernier Software & Technology, USA)를 설치하고 인터페이스(LabQuest)를 통해 전기전도도를 측정하였다. 또한 고농도 농축액의 전기전도도를 측정하기 위해 농축액 수조에 전기전도도 미터(VSTAR20, Thermo Scientific, USA)를 연결하였다. 그리고 농축액 수조를 전자저울(CPA6202S, Sartorius Co., Germany) 위에 설치하여 탈염과정에서 전기삼투에 의해 이동하는 물의 질량을 측정하였다.

2.2. 농축액의 농도에 따른 탈염실험 및 탈염성능 분석

염수를 고농도로 농축하는 과정에서 역 확산과 전기삼투 현상의 영향을 분석하기 위한 탈염실험을 진행하였다. 희석액은 10 g/L NaCl 용액 2.0 L를 사용하였다. 그리고 농축액의 농도에 따른 탈염성능의 변화를 관찰하기 위해 농축액의 농도를 10, 50, 100, 150, 200 g/L로 변화시키면서 탈염실험을 진행하였다. 실험에 사용된 농축액의 부피는 1.0 L였다. 전극용액으로는 0.5 M Na₂SO₄ 용액, 2.0 L를 사용하였다.

Potentiostat을 통해 ED 스택에 7.0 V의 전압을 인가한 상태에서 100 min 동안 탈염실험을 수행하였다. 탈염이 진행되는 동안 컴퓨터를 통해 스택에 공급되는 전류, 전압, 전하량과 희석액의 전기전도도 변화를 1 min 간격으로 자동 측정하였다. 또한 농축액의 전기전도도와 전기삼투에 의한 질량 변화를 5 min 간격으로 측정하였다. 동일한 조건에서 탈염실험을 2회 반복하여 실험결과와 재현성을 확인하였다.

NaCl 용액의 농도와 전기전도도 사이의 상관관계를 이용하여 수집된 전기전도도 결과로부터 희석액과 농축액의 NaCl 농도를 계산하였다. 농도가 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 g/L인 NaCl 용액을 제조하고 각각의 용액의 전기전도도를 측정하였다. 그리고 아래의 농도와 전기전도도 사이의 관계식을 이용하여 용액의 농도를 계산하였다.

$$y = 0.005172x^2 + 0.485x \quad (R^2 = 0.999) \tag{1}$$

여기서, *y*는 NaCl의 농도(g/L), *x*는 전기전도도(mS/cm)이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정전압 모드에서 희석액의 농도와 전류밀도의 변화

농축액의 농도를 변화시키면서 탈염실험을 진행하는 동안 시간에 따른 희석액의 농도와 스택에 공급된 전류밀도의 변화를 Figure 2에 도시하였다. ED 스택에 전압이 인가된 후 약 60 min 동안 희석액의 농도는 거의 선형적으로 감소하다가 이후 완만하게 줄어드는 것으로 나타났다. 농축액의 초기 농도가 10 g/L인 경우 다른 농도의 농축액에 비해 탈염속도가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 탈염시간 60 min에서 농축액 농도가 10 g/L일 때 희석액의 농도는 2.5 g/L (염 제거율 75%)였지만 다른 농도의 농축액에서는 큰 차이 없이 약 2 g/L (염 제거율 80%)까지 감소하였다.

전기투석 과정에서 스택에 공급된 전류밀도의 변화(Figure 2(b))를 통해 탈염시간이 경과하면서 전류밀도가 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 농축액의 농도가 증가함에 따라 스택에 공급되는 전류밀

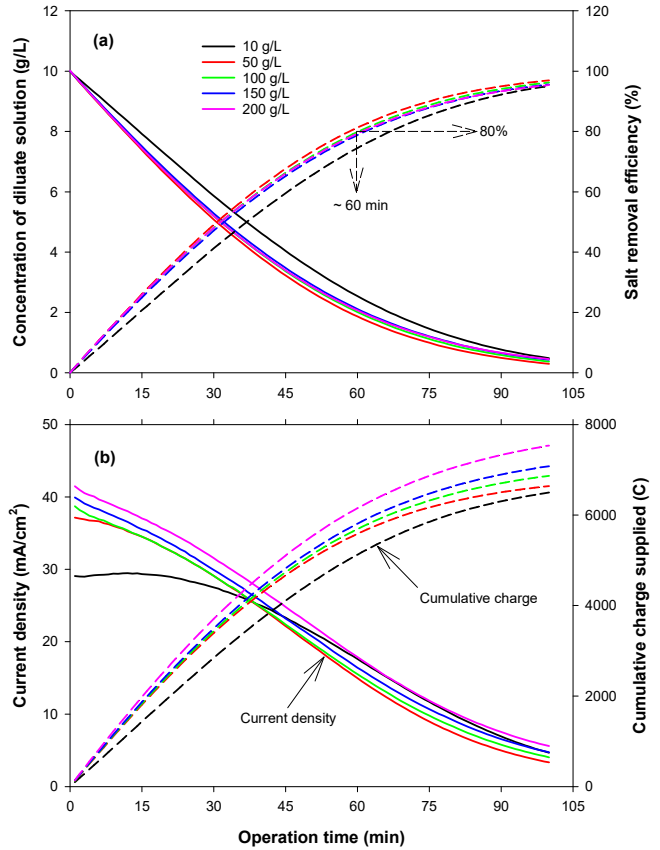


Figure 2. Changes in (a) the concentration of diluate solution and (b) the current density supplied to the stack at various concentrations of concentrate solution.

도는 증가하였다. 전기투석에서 탈염속도는 공급되는 전류밀도에 비례한다. 그 결과 탈염시간에 따른 희석액의 농도와 전류밀도의 변화는 거의 일치하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 농축액 농도가 10 g/L인 경우 초기 약 30 min 동안 스택에 공급된 전류밀도는 다른 농도의 농축액에 비해 현저히 낮은 것을 알 수 있다. ED 스택의 전기저항은 용액의 농도에 반비례하기 때문에 농축액의 농도가 증가할수록 스택의 전기저항은 감소한다. 그 결과 일정한 전압 조건에서 농축액의 농도가 증가할수록 전류밀도가 증가한 것으로 판단된다.

전류밀도와 함께 스택에 공급된 누적 전하량의 변화를 Figure 2(b)에 도시하였다. 농축액 농도에 따라 100 min 동안 공급된 총 전하량은 큰 차이를 나타내고 있다. 농축액의 농도가 10 g/L에서 200 g/L로 증가함에 따라 공급된 총 전하량은 6500 C에서 7540 C으로 약 16% 증가하였다. 반면 탈염시간 100 min에서 희석액의 농도는 0.30~0.48 g/L로 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉, 농축액 농도에 관계없이 탈염된 양은 비슷했지만 공급된 전하량은 크게 증가하였다. 이는 농축액의 농도가 높아짐에 따라 이온교환막의 이온 선택성이 감소하여 농축조에서 희석조로 이온의 역 확산이 진행되어 전류효율이 감소했음을 의미한다.

3.2. 전기투석 과정에서 전류밀도에 따른 전류효율의 변화

ED 공정의 운전과정에서 이온의 역 확산은 탈염효율의 감소와 에너지 소모량을 증가시키는 결과를 초래한다. 탈염과정에서 전류효율

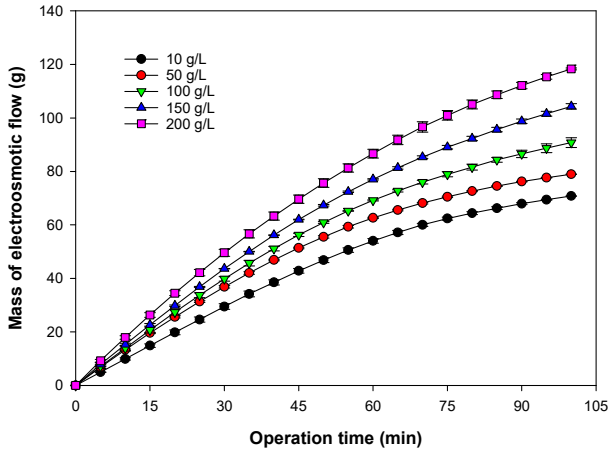


Figure 3. The mass of electroosmotic flow during electro dialysis operation at different initial concentrations of the concentrate solution.

을 계산하여 역 확산되는 이온의 양을 정량적으로 분석할 수 있다. 전류효율은 스택에 공급된 전하량과 탈염된 이온의 비율로 정의된다[9]. 탈염된 이온의 양은 희석액의 농도와 부피를 통해 계산할 수 있다. ED 운전과정에서 이온이 이동하면서 전기삼투 현상에 의해 희석액의 부피는 감소한다. 따라서 전류효율을 정확히 계산하기 위해서는 탈염 과정에서 희석액의 농도뿐만 아니라 부피 변화를 반영해야 한다.

탈염실험 진행하면서 5 min 간격으로 측정된 농축액의 질량 변화를 Figure 3에 나타내었다. 농축액의 농도에 따라 전기삼투에 의한 물의 이동량에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 농축액 농도가 10 g/L에서 200 g/L로 증가함에 따라 전체 탈염시간(100 min) 동안 이동한 물의 질량은 70.8 g에서 118.3 g까지 늘어났다. 전기삼투에 의한 물의 이동량에 대한 분석은 다음 절에서 자세히 설명하였다. 여기서는 물의 이동량을 통해 시간에 따른 희석액의 부피 변화를 계산하였다. 농축액의 질량이 증가한 만큼 희석액의 부피가 감소한 것으로 판단하였다 (희석액의 농도가 10 g/L였기 때문에 밀도를 1.0 g/mL로 가정함). 그리고 탈염시간에 따른 희석액의 농도와 부피를 아래 식 (2)에 대입하여 1 min 간격으로 순간 전류효율(instantaneous current efficiency, ICE)을 계산하였다.

$$ICE(\%) = \frac{\Delta(CV)_t \cdot F}{M \cdot \Delta Q_t \cdot n} \times 100 \quad (2)$$

여기서, C , V , Q 는 탈염시간 t 에서 희석액의 농도(g/L), 부피(L), 그리고 스택에 공급된 전하량(C), F 는 패러데이 상수(96,485 C/mol), M 는 NaCl의 몰 분자량(58.5 g/mol), 그리고 n 은 스택에 적층된 이온교환막의 셀 수(5)를 나타낸다.

농축액의 초기 농도를 달리하여 ED 스택을 운전했을 때 탈염시간에 따른 ICE의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 농축액 농도가 증가함에 따라 전체 탈염시간 동안의 ICE는 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 농축액의 초기 농도가 10과 50 g/L인 경우 100 min의 탈염시간 동안 ICE는 약 96%로 큰 변화 없이 일정하게 유지되었다. 그러나 농축액 농도가 100 g/L 이상에서는 탈염시간이 경과함에 따라 ICE가 감소하는 것을 알 수 있다. ED 공정의 탈염성능을 나타내는 ICE는 이온교환막의 이온 선택성을 나타낸다. 스택에 사용된 이온교환막이 이상적인 이온 선택성을 나타낼 경우 AEM과 CEM은 각각 음이온과 양이온만

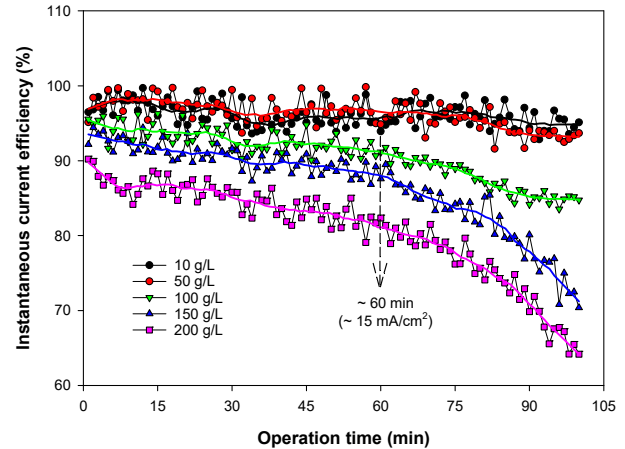


Figure 4. Variation of instantaneous current efficiency according to electro dialysis operation time.

을 투과시킨다. 그러나 일부 co-ion이 이온교환막을 투과하면서 이온 선택성이 감소한다. 전해질의 농도가 증가함에 따라 이온교환막의 이온 선택성은 감소한다[19,20]. 그 결과 농축액의 농도가 증가함에 따라 막의 이온 선택성이 감소하여 ICE가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

Figure 4에서 농축액의 농도가 50 g/L까지는 이온교환막의 선택성이 유지되어 역 확산이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 그러나 농축액 농도가 100 g/L 이상에서는 탈염시간이 경과함에 따라 ICE가 급격히 감소하였다. 특히 탈염시간이 약 60 min 경과한 시점에서 ICE가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 농축액 농도가 100 g/L 이상일 때 초기에는 약 40 mA/cm²의 전류밀도가 공급되었다. 이후 전류밀도는 지속적으로 감소하여 탈염시간 60 min에서는 약 15 mA/cm²의 전류가 공급되었다. 그리고 스택에 공급되는 전류밀도에 비례하여 전기삼투에 의한 물의 이동량(Figure 3)도 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 탈염과정에서 높은 전류밀도가 공급될 경우 전기삼투에 의해 이동하는 물이 이온들의 역 확산을 억제하는 효과가 있는 것으로 사료된다. 탈염시간이 경과하면서 전류밀도는 15 mA/cm² 이하로 감소하였다. 그 결과 전기삼투에 의한 역 확산 억제 효과가 감소하여 ICE가 급격히 떨어지는 것으로 판단된다. 탈염시간에 따른 ICE의 변화를 통해 ED 공정의 전류효율은 농축액의 농도뿐만 아니라 스택에 공급되는 전류밀도에도 영향을 받는 것으로 판단되었다.

각각의 농축액 농도에서 전체 탈염시간 동안의 평균 전류효율을 계산하였다. 그리고 탈염과정에서 스택에 공급된 전류밀도가 15 mA/cm² 이상과 이하인 구간을 구분하여 평균 전류효율을 계산하고 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 농축액 농도가 증가함에 따라 역 확산이 일어나 전체 탈염시간 동안의 평균 전류효율은 96.6에서 80.3%로 감소하였다. 그러나 전류밀도가 15 mA/cm² 이상 공급된 구간의 평균 전류효율은 농축액 농도가 150 g/L에서도 90% 이상을 유지하였다. 반면, 전류밀도가 15 mA/cm² 이하에서는 농축액의 농도가 증가함에 따라 전류효율이 72.3%까지 급격히 감소하였다. 이처럼 높은 전류밀도에서 전류효율이 향상되는 것은 전기삼투에 의해 이동하는 물이 이온의 역 확산을 억제하기 때문인 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 ED 공정을 통해 고농도의 농축액을 얻기 위해서는 가능한 높은 전류밀도(최소 15 mA/cm² 이상)에서 운전하는 것이 효율적인 것으로 판단된다.

Table 1. Average Current Efficiency According to the Region of Current Density Supplied at Different Concentrations of Concentrate Solution

Concentrate concentration (g/L)	Average current efficiency (%)		
	Total	> 15 mA/cm ²	< 15 mA/cm ²
10	96.6 ± 0.20	96.7 ± 0.49	95.9 ± 0.22
50	95.2 ± 0.49	96.6 ± 0.87	94.2 ± 1.13
100	91.3 ± 0.24	93.3 ± 0.47	87.7 ± 0.49
150	86.5 ± 0.16	90.0 ± 0.49	80.7 ± 0.04
200	80.3 ± 0.23	84.6 ± 0.17	72.3 ± 1.70

3.3. 농축액의 농도에 따른 전기삼투 현상 분석

탈염과정에서 전기삼투에 의한 물의 이동량을 나타낸 결과(Figure 3)를 좀 더 자세히 분석하였다. 전기투석이 진행되는 동안 희석조에서 농축조로 NaCl과 물이 이동하면서 농축액의 질량이 증가한다. 탈염시간에 따른 희석액의 농도와 부피 변화를 통해 이동한 NaCl의 질량을 계산할 수 있다. 그리고 농축액의 질량에서 NaCl의 이동량을 빼주면 전기삼투에 의해 이동한 순수한 물의 질량을 얻을 수 있다. 아래 식 (3)을 통해 NaCl의 단위 질량당 물 이동량(specific water transport, SWT)을 5 min 간격으로 계산하였다.

$$SWT(g_{H_2O}/g_{NaCl}) = \frac{\Delta m_t - \Delta(CV)_t}{\Delta(CV)_t} \tag{3}$$

여기서, m_t 는 탈염시간 t 에서 농축액의 질량(g) 변화를 나타낸다.

Figure 5는 서로 다른 농축액 농도에서 탈염시간에 따른 SWT의 변화를 도시한 것이다. 농축액 농도가 증가함에 따라 SWT 값은 증가하였다. 또한 탈염시간이 경과함에 따라 SWT 값이 기하급수적으로 증가하는 것으로 나타났다.

전기투석 과정에서 물의 이동은 수화된 이온의 투과와 희석액과 농축액의 농도차에 의한 삼투압에 의해 발생한다[16,21,22]. 희석액과 농축액의 농도가 같을 경우 삼투압의 영향이 없기 때문에 물의 이동은 수화된 이온의 투과에 기인한다. 농축액과 희석액의 초기 농도가 10 g/L로 동일한 상태에서 전기투석을 실시한 경우 초기 SWT 값은 약 2.5 g_{H2O}/g_{NaCl}이었고 탈염시간 80 min까지는 대체로 일정한 상태를 유지하였다. 이는 희석액과 농축액의 농도 차이가 크지 않아 삼투압에 의한 물의 이동이 거의 없음을 나타낸다. 따라서 탈염과정에서 1 g의 NaCl이 투과할 때 약 2.5 g의 물이 이온에 수화된 형태로 이동함을 알 수 있다. 한편, 탈염이 진행되면서 희석액의 농도는 감소하고 농축액의 농도가 증가함에 따라 삼투압에 의한 물의 이동량이 증가하여 탈염이 종료되는 시점에서 SWT는 4.5 g_{H2O}/g_{NaCl}으로 증가하였다. 초기 200 g/L의 농축액 농도에서 탈염을 진행한 결과 삼투압에 의한 물의 투과량이 증가하여 SWT 값은 초기 3.9 g_{H2O}/g_{NaCl}에서 최종 15.5 g_{H2O}/g_{NaCl}로 약 4배 증가하였다. 전기투석 과정에서 SWT 값이 높아질수록 농축조로 이동하는 물의 양이 증가하여 농축액의 농도를 높이는 데 한계가 있다. 따라서 ED 공정을 통해 고농도 농축액을 얻기 위해서는 삼투압에 의한 물의 이동량을 최소화할 필요가 있다.

3.4. 전기삼투에 의한 농축액의 농도 변화

농축액의 초기 농도를 달리하여 탈염실험을 진행하면서 농축액의 농도 변화를 측정하였다. Figure 6(a)는 탈염시간에 따른 농축액의 농도 증가량을 나타낸 것이다. 농축액의 초기 농도가 10과 50 g/L인 경우 농축액의 농도는 탈염이 진행되는 동안 지속적으로 증가하였고 탈

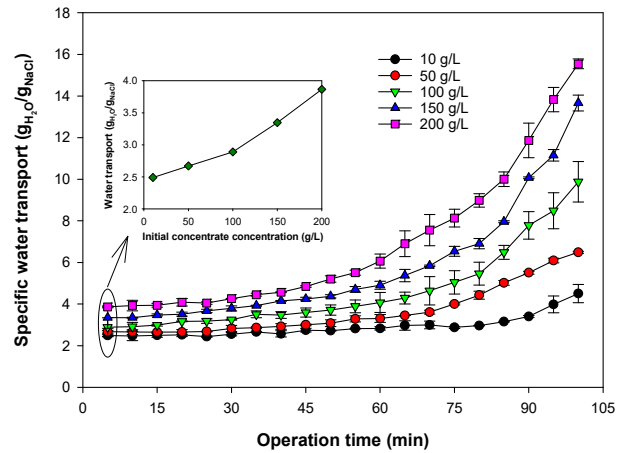


Figure 5. Changes in the specific water transport at different initial concentrations of concentrate solution.

염시간 100 min에서 농축액의 농도는 초기 농도보다 각각 17.1, 14.4 g/L 증가한 27.1, 64.4 g/L였다. 초기 100 g/L의 농축액 농도에서 탈염 실험을 진행한 경우 농축액 농도는 9.4 g/L 증가한 109.4 g/L까지 증가하다가 이후 일정한 값을 유지하였다. 그리고 농축액 초기 농도가 150 g/L인 경우에는 탈염시간 60 min까지 약 3.9 g/L 증가하다가 이후 농도가 감소하였다. 한편 200 g/L의 농축액에서는 초기 40 min 동안 거의 일정하게 유지되다가 이후 농축액 농도가 초기 농도보다 약 4.0 g/L 정도 감소하였다.

농축액의 초기 농도에 따라 탈염과정에서 농축액의 농도 증가량이 변하는 것은 전기삼투에 의한 물 이동량으로 설명할 수 있다. Figure 6(b)는 탈염시간에 따른 농축액과 희석액의 농도 비율을 나타낸 것이다. 탈염이 진행되면서 희석조의 농도는 감소하고 농축조의 농도가 증가하면서 농도비가 기하급수적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 두 용액의 농도비에 비례하여 삼투압이 증가하고 그 결과 삼투압에 의한 물의 이동량이 증가할 것으로 예상할 수 있다. 실제로 농축액과 희석액의 농도비 결과와 SWT (Figure 5) 결과가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 농도 비율이 100일 때 SWT는 약 6 g_{H2O}/g_{NaCl} 정도이고 농도비가 증가할수록 SWT가 급격히 상승하였다. 앞에서 이온에 수화된 물의 이동량은 약 2.5 g_{H2O}/g_{NaCl}이었다. 이를 통해 농축액과 희석액의 농도비가 100일 때 삼투압에 의한 물의 이동량은 이온에 수화된 물의 이동량 보다 약 1.4배 많다는 것을 알 수 있다. 탈염이 진행되면서 농축액과 희석액의 농도비가 커지고 삼투압에 의한 물의 이동량이 많아지면서 SWT가 급격히 증가한다. 그 결과 탈염시간이 경과하면서 농축액의 농도가 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 이상의 결과로부터 ED 공정을 통해 고농도의 농축액을 얻기 위해서는 희석액과 농축액

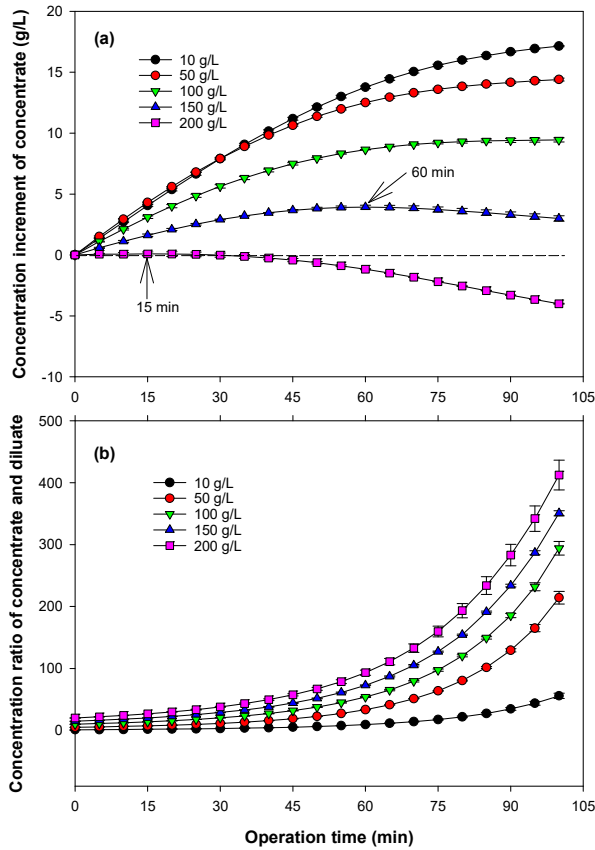


Figure 6. (a) The concentration increment of the concentrate solution and (b) the concentration ratio of the concentrate and diluate solution during ED operation.

의 농도비를 일정한 수준으로 유지하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

ED 공정을 이용한 염수의 탈염과정에서 스택에 공급되는 전류밀도와 전기삼투 현상에 의한 물의 이동이 탈염성능에 미치는 영향을 분석하였다. ED 스택을 이용하여 농축액의 농도를 변화시키면서 정전압 조건에서 탈염실험을 진행하였다. 탈염과정에서 희석액과 농축액의 농도와 스택에 공급되는 전류밀도, 전하량, 그리고 물의 이동량을 측정하여 농축액의 농도에 따른 탈염성능을 분석하였다.

농축액의 농도가 증가함에 따라 농축조에서 희석조로 이온들의 역확산이 진행되어 전류효율이 감소하였다. 탈염시간에 따른 순간 전류효율을 분석한 결과 전류밀도가 15 mA/cm^2 이상에서는 역확산이 억제되어 전류효율을 높일 수 있었다. 또한 탈염과정에서 전기삼투 현상에 의한 물의 이동량을 분석한 결과 농축액과 희석액의 농도비가 증가할수록 삼투압에 의한 물의 이동량이 급격히 증가하였다. 이온에 수화된 물의 이동량은 $2.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{NaCl}}$ 였지만 농도비가 100일 때 물 이동량은 약 $6 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{NaCl}}$ 로 2.4배 증가하였다. 본 연구를 통해 ED 공정을 효율적으로 운전하기 위한 최적의 농축액 농도는 스택에 인가되는 전류밀도, 전류효율, 염 제거율, 전기삼투에 의한 물 이동량을 종합적으로 고려하여 결정해야 할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부에서 지원하는 산학연 Collabo R&D 사업(S3301871)과 공주대학교 연구년(2022년) 사업에 의해 연구되었음.

References

1. Z. Kilic, The importance of water and conscious use of water, *Int. J. Hydrol.*, **4**, 239-241 (2020).
2. M. Salehi, Global water shortage and potable water safety; Today's concern and tomorrow's crisis, *Environ. Int.*, **158**, 106936 (2022).
3. H. Nassrullah, S. F. Anis, R. Hashaikeh, and N. Hilal, Energy for desalination: A state-of-the-art review, *Desalination*, **491**, 114569 (2020).
4. J. Eke, A. Yusuf, A. Giwa, and A. Sodiq, The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity, *Desalination*, **495**, 114633 (2020).
5. F. E. Ahmed, A. Khalil, and N. Hilal, Emerging desalination technologies: Current status, challenges and future trends, *Desalination*, **517**, 115183 (2021).
6. H. Strathmann, Electrodialysis. In: W. S. W. Ho and K. K. Sirkar (eds.). *Membrane Handbook*, 246-254, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1992).
7. S. Lee, J. Choi, Y. Park, H. Shon, C. H. Ahn, and S. H. Kim, Hybrid desalination process for beneficial use of reverse osmosis brine: Current status and future prospects, *Desalination*, **454**, 104-111 (2019).
8. S.-Y. Pan, A. Z. Haddad, A. Kumar, and S.-W. Wang, Brackish water desalination using reverse osmosis and capacitive deionization at the water-energy nexus, *Water Res.*, **183**, 116064 (2020).
9. H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2004).
10. M. I. Aydin, B. Yuzeer, B. Hasancebi, and H. Selcuk, Application of electro dialysis membrane process to recovery sulfuric acid and wastewater in the chalcopyrite mining industry, *Desal. Wat. Treat.*, **172**, 206-211 (2019).
11. L. L. Albornoz, L. Marder, T. Benvenuti, and A. M. Bernardes, Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 102982 (2019).
12. S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. Z. M. Azoddein, D. G. Hassell, I. H. Dakhil, and H. A. Hasan, Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, *Chem. Eng. J.*, **380**, 122231 (2020).
13. D. Zhao, L. Y. Lee, S. L. Ong, P. Chowdhury, K. B. Siah, and H. Y. Ng, Electrodialysis reversal for industrial reverse osmosis brine treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **213**, 339-347 (2019).
14. A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, and A. Cipollina, Electrodialysis for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, **434**, 121-160 (2018).
15. N. van Linden, H. Spanjers, and J. B. van Lier, Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electro dialysis, *Water Res.*, **163**, 114856 (2019).

16. L. Han, S. Galier, and H. R. Balmann, Ion hydration number and electro-osmosis during electrodialysis of mixed salt solution, *Desalination*, **373**, 39-46 (2015).
17. B. Sun, M. Zhang, S. Huang, J. Wang, and X. Zhang, Limiting concentration during batch electrodialysis process for concentrating high salinity solutions: A theoretical and experimental study, *Desalination*, **498**, 114793 (2021).
18. J. Jang and B. Kim, Experimental studies on limiting concentration of high saline feed solution in electrodialysis, *Appl. Chem. Eng.*, **34**, 64-68 (2023).
19. R. S. Kingsbury and O. Coronell, Modeling and validation of concentration dependence of ion exchange membrane permselectivity: Significance of convection and Manning's counter-ion condensation theory, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118411 (2021).
20. I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, and A. Yaroslavtsev, Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement, *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 5517 (2020).
21. C. Jiang, Q. Wang, Y. Li, Y. Wang, and T. Xu, Water electro-transport with hydrated cations in electrodialysis, *Desalination*, **365**, 204-212 (2015).
22. T. Rottiers, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen, and L. Pinoy, Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **113**, 95-100 (2014).

Authors

Eun-Seo Cheon; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; Center for Future Sustainable Technology, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; dms45tj45@naver.com

Jae-Hwan Choi; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; Center for Future Sustainable Technology, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; jhchoi@kongju.ac.kr