



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#) 

석사학위논문

패턴형 세공충진막 이용 역전기투석 시스템
및 스택 모듈화에 관한 연구

이 동 건

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

2023년 8월



패턴형 세공충진막 이용 역전기투석 시스템 및 스택 모듈화에 관한 연구

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

이 동 건

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

지도 교수 목 영 선

이동건의 공학 석사 학위논문을 인준함

2023년 8월

심사위원장 _____ 이 호 원 _____ (인)

위 원 _____ 목 영 선 _____ (인)

위 원 _____ 최 지 연 _____ (인)

A study on reverse electrodialysis system and stack modularization using patterned pore-filling membrane

A Thesis submitted to the graduate school of
Jeju National University in partial fulfillment of
the requirements for the degree of Master of Engineering
under the supervision of Young Sun Mok

The thesis for the degree of Master of Engineering
by Dong-Gun Lee
has been approved by the dissertation committee

2023. 8.

Chair _____ Ho-Won Lee _____ (인)

Member _____ Young Sun Mok _____ (인)

Member _____ Jiyeon Choi _____ (인)

목 차

List of Figures	III
List of Tables	VII
요약	VIII
I. 서론	1
1.1. 배경 및 필요성	1
1.2. 연구 목적	3
II. 이론적 배경	4
2.1. 염분차 발전 (Salinity Gradient Power)	4
2.2. 염분차 발전 에너지 잠재량	6
2.3. 발전 방식 차이에 따른 염분차 발전 구분	8
2.3.1. 역전기투석 (Reverse Electrodialysis)	8
2.3.2. 압력지연삼투 (Pressure Retarded Osmosis)	11
2.3.3. 축전식 혼합 염분차 발전 (Capacitive Mixing)	13
2.4. 역전기투석 구성 요소	17
2.4.1. 이온교환막 (Ion Exchange Membrane)	17
2.4.2. 스페이서 (Spacer)	27
2.4.3. 패턴형 이온교환막 (Patterned Ion Exchange Membrane)	31
2.5. 역전기투석 모듈 시스템 및 연구 동향	39
2.5.1. 캐스케이드 방식	40
2.5.2. 교차 흐름 방식	41
2.5.3. 단일 및 다중 스테이지 방식	42
2.5.4. 개별 및 직렬 제어 방식	43
III. 실험 재료 및 방법	44
3.1. 실험 재료	44

3.2. 실험 방법	44
3.2.1. 패턴형 세공층진 이온교환막 제작	44
3.3. 스택 구성	48
3.3.1. 단위 스택	48
3.3.2. 모듈 스택	51
3.4. 단위 스택 및 모듈 스택의 측정 방법	55
3.4.1. 실험 장치 구성	55
3.4.2. 실험 조건	56
3.4.3. 전기화학적 측정 방법	57
3.4.4. 이론적 계산식	58
IV. 실험 결과 및 고찰	61
4.1. 단위 스택 성능 평가	61
4.1.1. 셀 수에 따른 OCV	61
4.1.2. 셀 수에 따른 전력	64
4.2. 모듈 스택을 구성하는 단위 스택 성능 평가	66
4.2.1. 단위 스택에 따른 OCV 및 저항	66
4.2.2. 단위 스택에 따른 전력	68
4.3. 모듈 스택 성능 평가	71
4.3.1. 1 x 2 & 1 x 3 모듈 스택	71
4.3.2. 2 x 2 모듈 스택	75
4.4. 단위 및 모듈 스택 비교	77
4.4.1. 단위 및 모듈 스택에 따른 에너지효율	77
4.4.2. 단위 및 모듈 스택에 따른 비에너지	79
V. 결론	80
참고 문헌	82
Abstract	92

<List of Figures>

[Fig. 1] The total operating installed capacity of electrical energy from renewable energies during the last ten years (2011-2021)	2
[Fig. 2] Comparison of the theoretical amount of Gibbs free energy obtained from of 1 m ³ mixing concentrated solution and of 1 m ³ diluted solution	5
[Fig. 3] The maximum energy that can theoretically extractable from five sources	6
[Fig. 4] Theoretically available amount of energy (MJ) from mixing 1 m ³ of a diluted and 1 m ³ of a concentrated sodium chloride solution (T = 293 K). The shaded area is kept out of consideration since here the salt concentration of the concentrated solution is lower than that of the diluted solution	7
[Fig. 5] Schematic representation of types of salinity gradients	8
[Fig. 6] Schematic representation of reverse electro dialysis (RED)	10
[Fig. 7] Schematic representation of pressure retarded osmosis (PRO)	12
[Fig. 8] The CAPMIX cycle. Panel a: sketch of the cycle. Panel b: representation of the cycle in the voltage versus charge graph. The phases are: A, charging; B: flow of low-salinity solution; C: discharging; and D: flow of high-salinity solution	14
[Fig. 9] (a) Schematic representation of anion and cation transport from spacer channel through ion-exchange membranes into the porous electrodes and (b) experimental data for cell voltage, V _{cell} , and power in two subsequent cycles	16
[Fig. 10] Schematic illustration of CEM and AEM	18
[Fig. 11] Categorized ion exchange membranes (a) positive or negatively charged IEM, (b) amphoteric IEM, (c) bipolar IEM and (d) mosaic IEM	20
[Fig. 12] Schematic illustration of (a) a homogeneous membrane and (b)	

a heterogeneous membrane with ion-exchange resin and binder polymer.

(c) Chemical reactions of CEM and AEM styrene-divinylbenzene based IEM 21

[Fig. 13] Conceptual illustration of thin composite pore-filling membrane 22

[Fig. 14] Photocurable solution for fabrication of (a) PCEM and (b) PAEM 23

[Fig. 15] RED performance of the PCEM and PAEM 25

[Fig. 16] Schematic representation of the position of the ion conductive spacer made of a cation and an anion exchange part located in the stack between a cation and an anion exchange membrane 28

[Fig. 17] Gross power density curves with respect to non-conductive spacers 28

[Fig. 18] Optical micrographs of spacers from A to P 30

[Fig. 19] Hydraulic loss and net power density with respect to spacer-filled RED and spacer-less RED 30

[Fig. 20] Different possible pathways for preparation of profiled (patterned) ion exchange membranes: (a) hot pressing, (b) membrane casting, (c) direct 3D printing, (d) 3D printing on top of commercial membrane 32

[Fig. 21] Surface morphology of tailor-made membranes: (a) ridges (b) waves (c) pillars and (d) flat membrane 33

[Fig. 22] Average pressure drop and net power density of the RED stacks 34

[Fig. 23] Surface morphology of tailor-made membranes: (a) ridges (b) waves (c) pillars and (d) flat membrane 35

[Fig. 24] Average total pressure drop and net power density as a function of linear flow velocity for the stacks 35

[Fig. 25] (a) Digital image of printer equipment, (b) schematic of the wave-line design and (c) digital images of patterned IEMs 36

[Fig. 26] Net power density of 10 cell pairs and pump loss, net power

density, and energy efficiency of 30 cell pairs	37
[Fig. 27] Two RED units are shown on the tray for visual comparison. Five pipelines can be identified: (1) HIGH inlet, (2) LOW inlet (3) HIGH outlet, (4) LOW outlet, (5) ERS	39
[Fig. 28] The delivered electric power and the hydrodynamic losses in a four stage experiment with a 50 cell stack	40
[Fig. 29] Different multistage RED configurations for cross-flow stacks	41
[Fig. 30] Schematic of RED with single-stage (parallel) and multi-stage (series)	42
[Fig. 31] Variation of total net output power with the number of RED stacks in the two strategies: (a) individually control, (b) serial control	43
[Fig. 32] Schematic representation of the proposed process for IEM fabrication	46
[Fig. 33] Design of patterned ion exchange membrane	46
[Fig. 34] Schematic of RED stack setup with patterned membranes ...	47
[Fig. 35] Schematic illustration of the reverse electrodialysis (RED) ...	48
[Fig. 36] Photograph of RED with 10 cm x 10 cm 100 cell unit stack	49
[Fig. 37] Photograph of RED of unit stack at lab scale	49
[Fig. 38] Cross-flow in the RED. Blue arrows indicate the flow direction in the seawater compartments and orange arrows the direction in the river water compartments	50
[Fig. 39] Schematic representation of (a) a unit stack, (b), (c) and (d) 1 x 2, 1 x 3 and 2 x 2 RED module configuration, respectively	51
[Fig. 40] Schematic diagram of the 1 x 2 and 1 x 3 RED modules are electrically connected in (a),(b) series and (c),(d) parallel, respectively	52
[Fig. 41] Schematic diagram of the 2 x 2 RED modules are electrically connected in (a) series, (b) parallel and (c) independent, respectively	53
[Fig. 42] Photograph of RED of (a) 1 x 2 and (b) 1 x 3 module stack at lab scale	54
[Fig. 43] Photograph of (a) 10 cm x 10 cm unit stack and (b) 20 cm x 20	

cm module stack	54
[Fig. 44] Open circuit voltage of cell pairs as function of linear velocity	63
[Fig. 45] Conductivity of HC and LC in cell pairs as function of linear velocity	63
[Fig. 46] Gross power of cell pairs as function of linear velocity	64
[Fig. 47] Open circuit voltage of unit stacks as function of linear velocity	67
[Fig. 48] Resistance of unit stacks as function of linear velocity	67
[Fig. 49] Gross power of unit stacks as function of linear velocity	68
[Fig. 50] Pressure drop of LC in unit stacks as function of linear velocity	70
[Fig. 51] Net power of unit stacks as function of linear velocity	70
[Fig. 52] Gross power density of 1 x 2 and 1 x 3 module stacks	72
[Fig. 53] Pressure drop of LC in 1 x 2 and 1 x 3 module stacks	74
[Fig. 54] Net power density of 1 x 2 and 1 x 3 module stacks	74
[Fig. 55] Gross power density and gross energy efficiency of 2 x 2 module stack of identical linear velocity	76
[Fig. 56] Gross power density of 2 x 2 module stack of identical linear velocity	76
[Fig. 57] Gross energy efficiency of unit and module stacks	78
[Fig. 58] Net specific energy of unit and module stacks	79

<List of Tables>

[Table. 1] List of commercial CEMs and AEMs tested for RED and their performance metrics	19
[Table. 2] Characteristics of the IEMs for RED performance	26
[Table. 3] Characteristic electrochemical properties of the flat and patterned membrane	38
[Table. 4] Specifications of unit and module stacks	56
[Table. 5] Comparing for patterned membranes used in previous studies	65

패턴형 세공충진막 이용 역전기투석 시스템 및 스택 모듈화에 관한 연구

이 동 건

제주대학교 대학원 에너지화학공학과

요약

역전기투석 (reverse electrodialysis, RED)은 염분 농도의 차이로 에너지를 얻을 수 있는 발전 방식 중 하나이다. 역전기투석 공정의 성능 향상을 위해서는 고효율 역전기투석 스택의 개발이 중요하다. 따라서 최근 낮은 제조 비용과 높은 성능으로 주목받고 있는 세공충진 이온교환막이 개발되었다. 이러한 이온교환막의 개발에도 불구하고 스페이서에 의한 성능 저하로 인해 추가적인 손실이 발생하고 있다. 본 연구에서는 세공충진 이온교환막을 지지막으로 사용하고, 스페이서 역할을 할 수 있는 패턴 구조를 이온교환막에 설계하는 연구를 수행하여 손실을 최소화하고자 하였다. 또한 1 x 2, 1 x 3, 2 x 2 모듈 구성이 설계되었으며, 유입수가 균일하게 역전기투석에 공급되는 병렬 배열의 단일 단계 (single-stage)로 수행하였다. 모듈 스택의 압력 강하는 큰 차이가 없지만, 2단 구성은 펌프 에너지 손실에 비해 전력이 높아 최적 유량에서 최대 순 전력밀도가 0.53 W/m²로 3단 구성의 0.06 W/m²보다 높았다. 또한 최대 비에너지는 1 x 2 구성의 전기적 직렬 연결의 가장 낮은 선속도에서 0.08 kWh/m³를 나타냈다. 단위 스택을 추가해도 전력밀도와 에너지 효율이 개선되지는 않았지만, 이 전략을 통해 역전기투석 모듈을 사용한 에너

지 생성의 잠재력을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 패턴형 세공층진 이온교환막을 사용하여 역전기투석의 전력밀도, 에너지 효율을 높이기 위한 모델을 설계하고 그 기술적 가능성을 평가하였다. 이를 위해 매개 변수로 선속도, 스택 구성, 전기적 연결을 사용하여 역전기투석 시스템의 성능 평가를 수행하였다.

I. 서론

1.1. 배경 및 필요성

지속적이고 빠른 속도로 발달하는 경제 발전으로 인해 에너지 수요가 증가하고 있다. 에너지 수요는 급증하고 있지만 천연가스, 석유 등의 화석연료는 이용 과정에서 이산화탄소의 배출량이 많아 온실가스의 증가로 최근 지구온난화가 급속히 진행되면서 전 세계적으로 기상이변 및 자연재해 등이 빈번하게 발생하고 있다. 또한 앞으로 화석연료 고갈에 대한 우려가 증가하고 있는 가운데 유가를 비롯한 국제 에너지 가격의 상승 압력이 잠재하고 있어 기존 화석연료를 대체할 신재생에너지의 개발 필요성이 주목받고 있다. 이와 같은 화석 에너지의 고갈뿐만 아니라 지구온난화 같은 문제들이 인류 생존을 위한 아젠다로 부상하면서 주요 선진국들은 에너지효율 개선, 신재생에너지 도입 등 다양한 감축 정책을 추진 중이다.

전 지구적 기후 위기 대응을 위한 탄소중립 전략 추진에 있어서 친환경적인 전력 생성 및 활용 확대는 탄소중립 실현에 가장 중요한 요소로 부각된다. 국제사회의 아젠다인 2050 탄소중립 실현을 위해 전 세계적으로 신재생에너지 확대를 통한 저탄소·친환경 경제사회로의 가속화에 따라 최근에 에너지의 합리적인 이용과 청정 연료의 지속적인 보급 확대가 눈에 띄게 부각되고 있으며, 특히 지속 가능한 발전을 할 수 있는 재생에너지는 환경친화적인 청정에너지로서 향후에 주요 에너지원으로 부상하고 있다.

재생에너지는 햇빛, 물, 지열, 강수, 생물유기체 등을 포함하여 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지로, 태양광, 태양열, 풍력, 수력, 해양 등이 있다. 이 중 지구 면적의 약 71%를 차지하는 바다를 활용한 재생에너지 발전 방식인 해양 에너지는 대기나 표층수에 저장된 열에너지와 해류와 같은 유체 흐름 형태의 운동에너지로 나눌 수 있는데 일반적으로 열에너지에 비해 유체 흐름 형태의 에너지 밀도가 상대적으로 높기 때문에 이를 활용하는 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 해양 에너지의 높은 에너지 밀도는 기술적 문제를 극복하고 비용을 절감할 수 있다면 향후 수십 년 동안 해양에너지가 에너지 공급에 중요한 기여를 할 수 있는 잠재력을 보여준다 [1]. 따라서 해양 에너지의 높은 에너지 밀도를 확보하

기 위해 다양한 기술 개발이 진행되고 있다.

또한 해양 에너지는 해수온도차발전, 파력발전, 조력발전, 염분차 발전으로 나뉜다. 이 중 염분차 발전은 해수와 담수의 농도 차에서 발생하는 에너지를 이용한 발전 방식이다. 염분차 발전은 대한민국의 삼면이 바다와 맞닿고 있어 강 하구나 방조제 등 해수와 담수가 만나는 지역이 많기 때문에 유리한 조건을 가지고 있다. 또한 이산화탄소를 포함한 오염물질을 전혀 배출하지 않고, 발전 시간이나 자연환경 등 여러 조건에 민감하지 않아 안정적으로 지속적인 전력 생성이 가능한 기술로, 개발 시 경제성 확보가 유리한 무공해 청정에너지로서 가치가 높다 [2].

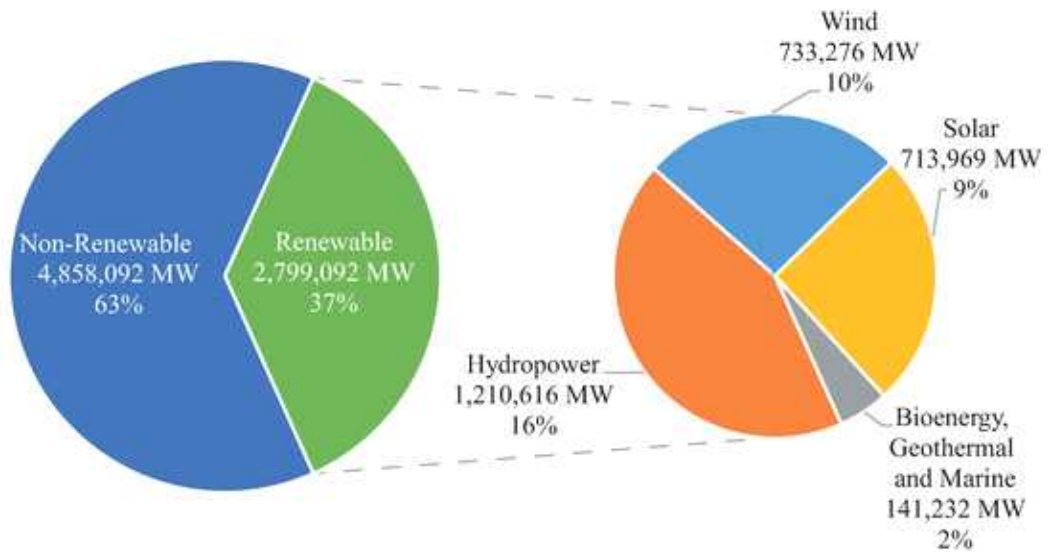


Fig. 1. The total operating installed capacity of electrical energy from renewable energies during the last ten years (2011-2021) [3]

1.2. 연구 목적

본 연구는 해수와 담수의 농도 차이에 의해 전기를 생성하는 역전기투석 기반 염분차 발전이다. 역전기투석을 구성하는 핵심 요소는 이온을 선택적으로 투과하는 이온교환막, 해수와 담수가 이동하는 유로인 스페이서, 전기화학반응이 일어나는 전극 및 전해액 등이 있다. 이온교환막은 역전기투석 공정의 핵심 요소이다. 기존에 개발된 상용 이온교환막은 높은 제조 비용과 역전기투석 공정에 성능이 최적화되어 있지 않으므로 역전기투석 공정에 적합한 이온교환막 개발이 필요하다. 또한, 직조 형태의 스페이서로 인해 이온이 통과되지 못하는 현상이 발생하고 높은 내부 저항으로 인한 에너지 소모가 증가하는 영향을 분석하기 위해 다양한 대안이 진행됐다.

역전기투석 발전의 성능을 향상하기 위해 최근 제조 단가가 저렴하고 높은 성능으로 주목받는 세공충진 이온교환막이 개발되었다. 이러한 이온교환막의 개발에도 불구하고 스페이서로 인한 성능 저하로 인해 추가적인 손실이 발생한다. 따라서 본 연구에서는 세공충진 이온교환막을 지지막으로 사용하고 스페이서의 역할을 할 수 있는 패턴 구조를 이온교환막에 디자인한 연구가 수행되었다.

추가적으로, 역전기투석의 성능 향상을 위해 모듈의 구성, 단일 및 다중 스테이지에 따른 구조 등 연구가 진행되어 왔다. 이전 연구를 통해 역전기투석 모듈에서도 최적의 구성이 존재하고, 단순한 설계로 효율적인 모듈을 구성할 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 1 x 2, 1 x 3 모듈 구성을 설계하였고, 유입수가 역전기투석 스택에 균일하게 공급되는 병렬 배열의 단일-스테이지 (single-stage)의 방식으로 수행하였다.

이러한 차원에서 본 실험에서는 패턴형 세공충진막을 사용하여 역전기투석의 전력밀도와 에너지효율을 높이기 위한 시스템을 제작하고 기술적 잠재력을 평가하고자 하였다. 이러한 목적을 위해 달성하기 위하여, 역전기투석 스택 성능에 영향을 주는 매개변수인 선속도, 스택 구성, 전기적 연결 방식 등을 통해 도출하고자 한다.

II. 이론적 배경

2.1. 염분차 발전 (Salinity Gradient Power)

염분차 발전은 해수와 담수 사이의 이온 농도 차이에 의해 생성된 에너지를 이용하는 발전 방식이다. 이온 농도 차이는 전위를 발생시킨 다음 전기로 변환되는 이온을 수송하는 원동력이다. 농도가 다른 두 용액의 혼합으로 인해 발생하는 깁스 자유 에너지 (Gibbs free energy)는 염분차 발전에 활용될 수 있는 에너지원이다. 용액의 i 번째 성분의 경우 화학적 포텐셜 μ_i 은 식 (1)과 같이 정의된다.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \nu \Delta p + |z_i| F \Delta \psi + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1)$$

여기서 ν 는 부분 몰 부피 (m^3/mol), Δp 는 압력차 (Pa), z 는 이온의 원자가 (-), F 는 패러데이 상수 (96,485 C/mol), $\Delta \psi$ 는 전위차 (V), R 은 기체상수 (8.314 J/(mol K), T 는 절대 온도 (K), γ 는 활성 계수 (-), x 는 몰 분율 (-)이다. 일정한 압력 하에서 전기장이 없는 경우 식 (1)은 다음과 같이 단순화 된다.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2)$$

이상적인 깁스 에너지는 식 (3)과 같다. 여기서 n 은 각 성분의 몰 수이며, 몰 농도 c_i (mol/m^3)와 부피 V (m^3)로 표현된다.

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

$$n_i = c_i \cdot V \quad (4)$$

따라서 ΔG_{mix} 는 혼합물 (염수)의 깁스 에너지 G_b (J/mol), 고농도 용액의 깁스

에너지 G_c (J/mol), 저농도 용액의 깁스 에너지 G_d (J/mol)의 차이로부터 계산된다 [4].

$$\Delta G_{mix} = G_b - (G_c + G_d) \quad (5)$$

Fig. 2는 이론적으로 사용 가능한 깁스 자유 에너지의 양을 비교한 것이다 [5]. 해수 (0.5 M NaCl)와 RO 농축수 (1 M NaCl)를 혼합하여 이론적으로 이용 가능한 에너지의 양은 420 kJ이다. 해수와 MD 농축수 (5 M NaCl)를 혼합하면 약 10,500 kJ의 에너지가 생성되며, 이는 해수와 RO 농축수를 혼합할 때 얻을 수 있는 양의 약 25배 높은 2.93 kWh의 에너지에 해당된다. 또한, 기수 (0.1 M)와 MD 농축수의 깁스 에너지는 15,000 kJ가 생성된다. 동일한 양의 MD 농축수와 담수를 가역적으로 혼합할 때 더 많은 양의 에너지 (16,800 kJ)를 얻을 수 있지만 담수의 낮은 염분 농도와 관련된 많은 양의 옴 (Ohmic) 손실이 추출 가능한 최대 전력 밀도를 제한한다 [6].

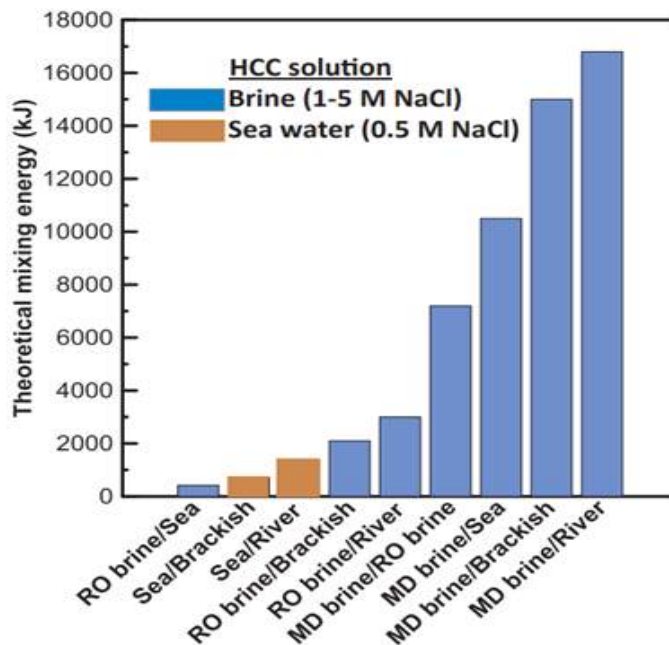


Fig. 2. Comparison of the theoretical amount of Gibbs free energy obtained from of 1 m³ mixing concentrated solution and of 1 m³ diluted solution [5]

2.2. 염분차 발전 에너지 잠재량

해수와 담수의 염분 차이에서 엄청난 양의 에너지를 얻을 수 있다. 이론적으로는 1 m³ 당 최대 0.8 kWh까지 추출할 수 있으며, 이는 280m 높이의 댐 위로 떨어지는 물에서 생성되는 에너지와 같다. 이 에너지를 얻는 데 있어 제한적인 요소는 담수 공급이다. 전 세계적으로 바다로 흐르는 강에서 약 2 TW를 염분차 발전에 사용할 수 있으며, 이 중 약 980 GW를 활용할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 폐수를 해양으로 방출하면 18 GW의 염분차 발전 전력을 추가로 얻을 수 있다 [7].

Fig. 4는 해수와 담수의 혼합에서 이론적으로 얻을 수 있는 에너지의 양을 나타낸다. 두 용액의 농도 차에 따라 최대 17 MJ만큼 높은 값을 얻을 수 있다. 이 에너지의 양은 농축된 용액과 희석된 용액 사이의 농도 (또는 화학적 포텐셜) 차이에 따라 크게 달라진다. 이 차이가 클수록 역전기투석 공정에서 더 많은 에너지를 추출할 수 있다. 해수 0.5 mol/L와 담수 0.01 mol/L를 혼합하여 이론적으로 사용할 수 있는 에너지의 양은 1.7 MJ인 반면, 해수 5 mol/L와 담수 0.01 mol/L를 혼합하여 사용할 수 있는 에너지의 양은 16.9 MJ 이상이다 [4].

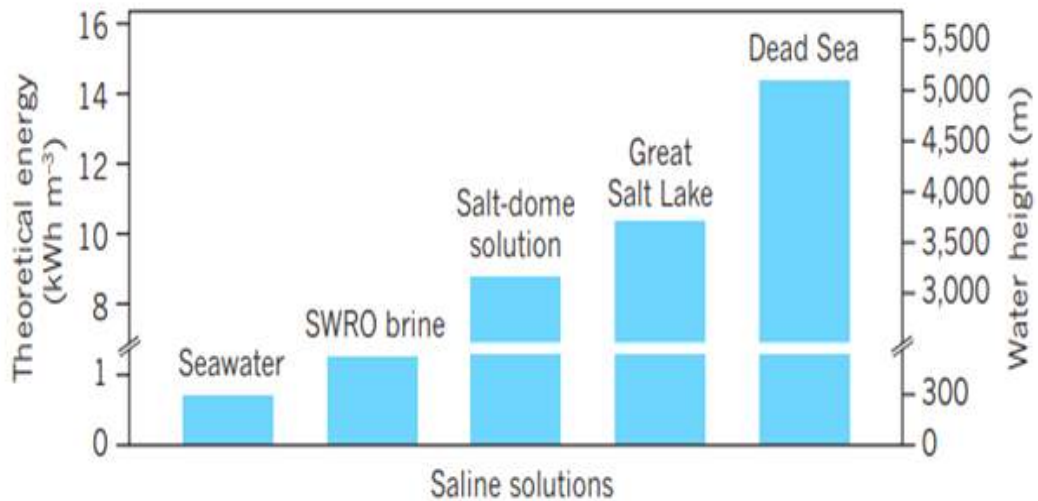


Fig. 3. The maximum energy that can theoretically extractable from five sources [7]

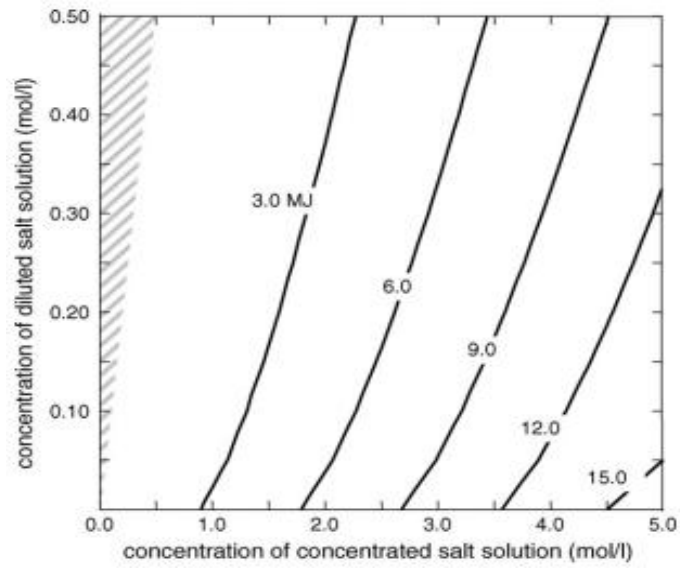


Fig. 4. Theoretically available amount of energy (MJ) from mixing 1 m³ of a diluted and 1 m³ of a concentrated sodium chloride solution (T = 293 K). The shaded area is kept out of consideration since here the salt concentration of the concentrated solution is lower than that of the diluted solution [4].

2.3. 발전 방식 차이에 따른 염분차 발전 구분

염분차 발전을 효과적으로 제어하기 위해 공학적 공정을 사용함으로써 농도 구배에 저장된 화학 에너지를 유용하게 활용할 수 있다. 이러한 공정은 대표적으로 역전기투석, 압력지연삼투, 축전식 혼합 염분차 발전 방식이 있다.

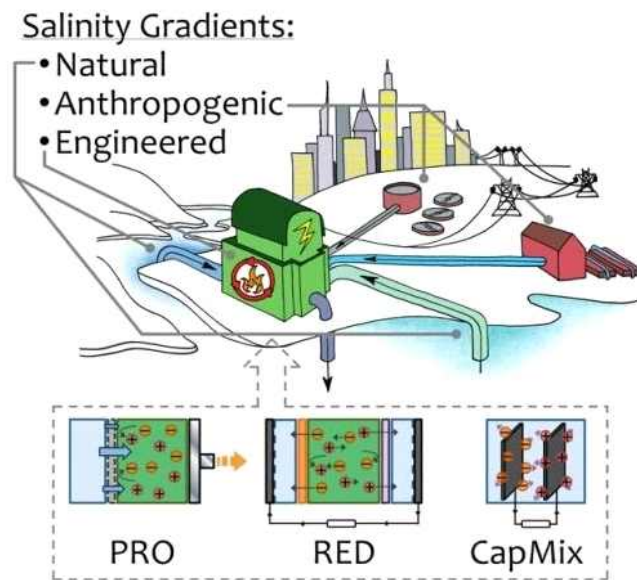


Fig. 5. Schematic representation of types of salinity gradients [8]

2.3.1. 역전기투석 (Reverse Electrodialysis)

역전기투석 (reverse electrodialysis, RED)는 1954년에 도입된 또 다른 멤브레인 기반 기술로, 용액 간의 전기화학적 전위차를 이용하여 농도 구배의 화학 에너지를 전기 에너지로 변환할 수 있다.

역전기투석은 이온교환막을 통해 이온을 선택적으로 투과시켜 에너지를 얻는 방식이다. 염화나트륨 (NaCl)을 양이온인 나트륨 이온 (Na^+)과 음이온인 염소 이온 (Cl^-)으로 분리해 화학적 에너지 차이를 만들고 이를 산화환원 반응 물질을 사용하

여 전기적 에너지로 변환하여 전기를 생성한다. 각각 양이온과 음이온만 통과시키는 양이온 교환막 (cation exchange membrane, CEM)과 음이온 교환막 (anion exchange membrane, AEM)을 교차로 적층하고 이온교환막 사이에 농도가 다른 해수와 담수를 교차로 흘려주면 이온 농도의 차이에 의해 전위차 (Donnan potential)가 형성되고, 전극의 표면에서 전기화학 반응을 통해 전자가 생성되며 에너지를 생성한다.

반대이온 (counter-ion)은 선택적으로 하전된 이온교환막, 즉 음이온 교환막의 경우는 음이온, 양이온 교환막의 경우는 양이온을 선택적으로 투과할 수 있지만 동전하 이온 (co-ion)은 Donnan 배제에 의해 제외된다. 따라서 이온교환막의 이온 농도 차이는 이온의 방향성 투과를 유도하는 전기화학적 전위를 설정한다.

전하 중성은 인접한 구획과 반대 방향으로 양이온과 음이온을 동시에 수송함으로써 유지된다. 이온이 이온교환막을 가로질러 침투함에 따라 저농도 용액의 농도가 증가하고 고농도 용액은 희석된다. 따라서 역전기투석 공정이 진행됨에 따라 농도차가 줄어들어 기전력은 점차 0으로 감소한다.

역전기투석의 작동 조건 (예: 공급 유량, 공급 온도, 공급 농도) 및 스택 확장은 지난 20년 동안 주요한 연구 주제로 간주되었다 [9]. 이와 관련하여 해수와 담수는 가용성 때문에 역전기투석 공정의 가장 일반적인 유입수로 잘 알려져 있다. 이론적으로 해수 (0.5 M NaCl)와 담수 (0.015 M NaCl)를 혼합하여 2.5 MJ의 에너지를 얻을 수 있다 [10]. 그러나 역전기투석을 사용하여 해수와 담수에서 얻은 실제 에너지는 이온교환막의 오염, 낮은 선택투과성, 압력강하와 같은 다양한 이유로 인해 훨씬 감소한다 [9]. 또한 이전 연구에서는 역전기투석 염도 비율을 높이면 출력에 상당한 영향을 미친다는 사실이 밝혀졌고, 따라서 해수 대신 농축수를 공급 용액으로 사용하는 것이 전력 출력을 높이는 효과적인 방법이 될 수 있다 [11].

역전기투석은 일반적으로 전기 생성에 사용되어 왔지만, 얻어진 에너지의 일부는 전극에서 산화환원 반응 (redox reaction)을 수행하기 위해 활용된다. 따라서 역전기투석의 전극 용액에 대한 다양한 대안이 제안되어 왔다 [12-14]. 전극에서의 에너지 손실을 최소화하기 위해 우수한 전도성 및 낮은 과전위와 같은 유리한 특성으로 인해 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ 및 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 와 같은 가역적 산화환원 커플 (redox couple)이 사용되어 왔다. 그러나 이온교환막의 불완전한 특성으로 인해

공급 구획에서 전극 구획으로 양이온이 이동하여 전극 구획 내 염이 침전되는 현상이 발생할 수도 있다. 또한 이러한 용액을 사용하는 동안 가스가 발생할 가능성도 존재한다 [15]. 따라서 역전기투석 유입수와 전극용액의 적절한 조합이 필수적이다.

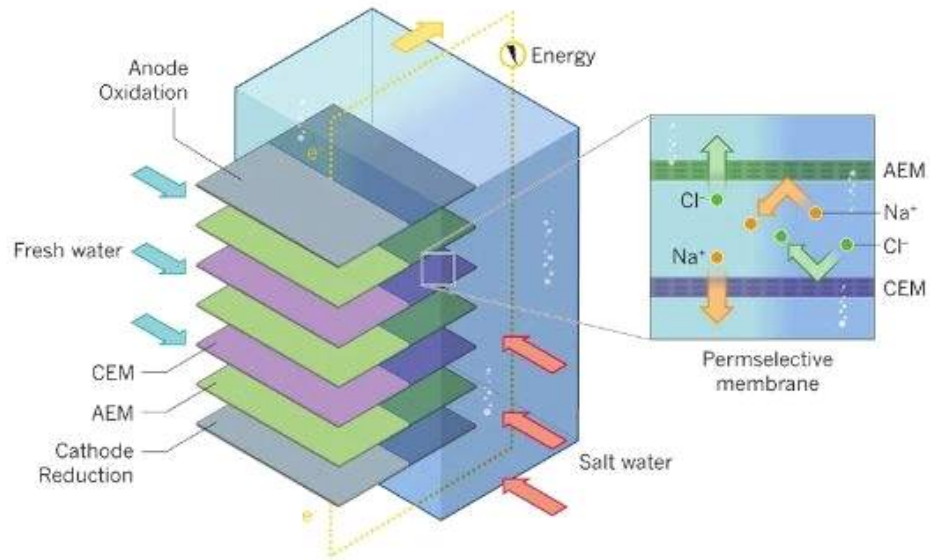


Fig. 6. Schematic representation of reverse electrodialysis (RED) [7]

2.3.2. 압력지연삼투 (Pressure Retarded Osmosis)

압력지연삼투 (pressure retarded osmosis, PRO)는 1975년 처음 언급되었고, 해수와 담수의 삼투압 차를 이용한 멤브레인 기반 기술이다. PRO는 염분 농도가 다른 두 용액이 (해수와 담수) 물 입자만 통과할 수 있는 반투과성 분리막으로 나누어져 있을 때, 이를 통해 화학적 전위의 차이로 인하여 상대적으로 농도가 낮은 용액이 농도가 높은 용액으로 이동한다. 이 과정에서 저농도 용액의 이동으로 인해 고농도 용액 쪽의 유량이 증가하게 되고, 고농도 용액의 팽창하는 부피는 기계적 에너지를 나타내며 수력 터빈으로부터 감압 과정을 통해 전기 에너지가 생성된다. 또한 투과된 물의 부피가 낮은 영역에서 높은 영역으로 이동하는 것은 용액의 혼합이 제어된 상태를 의미한다. 물이 막을 가로질러 침투하여 고농도 용액을 희석시키는 반면, 반투과성 분리막은 양쪽에 염을 유지하고 있으므로 저농도 용액의 농도는 증가한다. 결과적으로 공정이 진행됨에 따라 삼투압 차이는 점차 감소한다.

압력지연삼투의 이러한 에너지 생성은 재생 에너지를 활용한다는 점에서 매우 유망한 발전 방식이다. 해수는 해수 담수화 플랜트의 농축수 [16-18], 염수호 (salt lake) 또는 소금 돔 (salt dome) [19,20]과 같은 더 농축된 용액과 함께 공급 용액으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상대적으로 농도가 높은 역삼투압 해수담수화 (seawater reverse osmosis, SWRO) 염수를 압력지연삼투 공급 용액으로 사용하여 SWRO 시설의 에너지 소비를 줄이는 연구가 진행되어 왔고, 이 과정에서 SWRO-PRO 플랜트의 타당성을 조사하기 위해 여러 연구가 진행되어 왔다 [21,22]. 그러나 이러한 연구의 대부분은 PRO의 실행 가능성을 생산된 에너지의 양에만 연결시켰으며, 에너지 생산량이 상대적으로 높다고 해서 반드시 경제적 및 경쟁력으로 이어지지 않았다. 최근 연구에서는 SWRO-PRO가 경제적으로 실행 가능하지 않다고 보고했으며 고농축 용액에 초점에 맞춰야 한다고 제안하였다 [23]. 그러나 최근의 또 다른 연구에서는 SWRO-PRO가 담수화의 자본 및 운영비용을 효과적으로 절감하고 상당한 에너지 및 재정적 절감을 달성할 수 있다고 보고하였다 [24]. 그럼에도 불구하고 멤브레인 오염 및 스케일링은 폐수나 해수를 사용할 때 중요한 문제이다. 멤브레인의 오염은 담수화 기술의 효율성에 영향을 미치는 유

기, 무기 및 생물 오염으로 나눌 수 있다 [25]. 각종 오염물질이 포함된 폐수 농축액을 사용하면 오염 문제가 발생한다. 압력지연삼투 멤브레인의 오염 및 스케일링 경향을 완화하려면 적절한 전처리 방법이 필요하다.

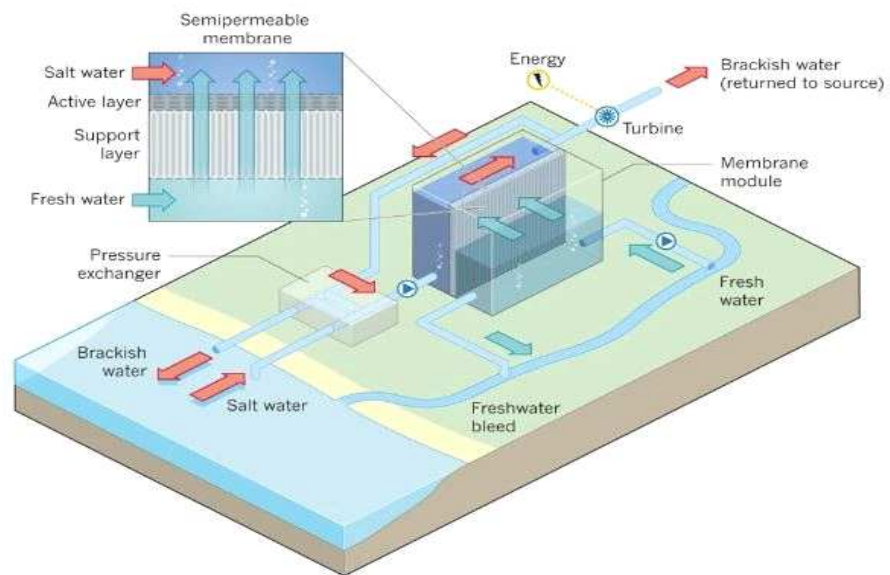


Fig. 7. Schematic representation of pressure retarded osmosis (PRO) [7]

2.3.3. 축전식 혼합 염분차 발전 (Capacitive Mixing)

축전식 혼합 염분차 발전 (capacitive mixing, CapMix)은 2009년에 처음 시연 되었으므로 염분차 발전의 세 가지 기술 중에서 상대적으로 새로운 기술이다. 주로 멤브레인을 기반으로 하는 역전기투석, 압력지연삼투와는 달리 축전식 혼합 염분차 발전은 전극 기반 기술이다. 이 기술은 농도가 다른 두 용액의 혼합 과정을 수행하여 한 쌍의 활성화탄 전극 (activated carbon electrode)이 담긴 액체인 고농도와 저농도 공급 용액 사이를 주기적으로 전환하여 전기를 생성한다.

외부 장치를 통해 전하를 가하면 탄소와 용액 사이의 계면에서 발생하는 전기 이중층 (electric double layer, EDL)에 전하가 저장된다. 전기 이중층은 탄소 표면의 전하와 표면 전하를 차단하는 이온 분포에 의해 형성된다. 또한 일정한 전하에서 용액의 염도가 감소할 때 전기 이중층에 걸친 전위차가 증가한다. 이는 전기 이중층의 확산 부분에 있는 반대 이온이 전기장에 반하여 전극에서 멀어지기 때문에 발생한다. 또한 이러한 현상을 축전식 이중층 확장 (capacitive double layer expansion, CDLE)라고 한다.

축전식 혼합 염분차 발전은 총 4 단계로 구분된다. A 단계에서는 고농도 용액에 담긴 전극을 충전하기 위해 외부 전위가 인가된다. 전해질에서 반대로 하전된 이온은 전기적 중성을 유지하기 위해 전극 표면 옆에 위치하게 된다. B 단계에서는 두 번째 단계에서는 유로를 개방하여 고농도 용액이 저농도 용액으로 전환되며, 주변 전해질의 이온 강도가 약화되어 전기 이중층 확산 두께가 증가한다. 따라서 커패시터 전극 쌍이 보유하는 전하량이 동일하게 유지되더라도 셀의 전위는 증가한다. C 단계에서는 유로가 폐쇄되면 이온 혼합이 발생하고 전기 이중층의 이온이 저농도 용액으로 확산되어 저농도 용액의 농도가 약간 증가한다. 전기 이중층 이온 농도의 감소로 인해 전극에 유지된 전하가 외부 부하로 이동하며 전기에너지가 생성된다. D 단계에서는 유로가 개방되는 동안 저농도 용액은 배출되고 고농도 용액으로 교체된다. 평형 농도에 도달할 때까지 고농도 및 저농도 용액을 재사용함으로써 순환 과정을 반복하여 에너지 생성을 할 수 있다. 요약하자면, 전하는 A 단계에서 일시적으로 전극에 저장되었다가 나중에 C 단계에서 추출된다. B 단계에서 발생하는

용액 변화를 셀의 전압 증가를 유도한다. 이는 방전 단계가 충전 단계보다 더 높은 전압에서 수행되기 때문에 전기 에너지 추출에 해당된다. 마지막으로 D 단계에서 주기가 종료된다 [26].

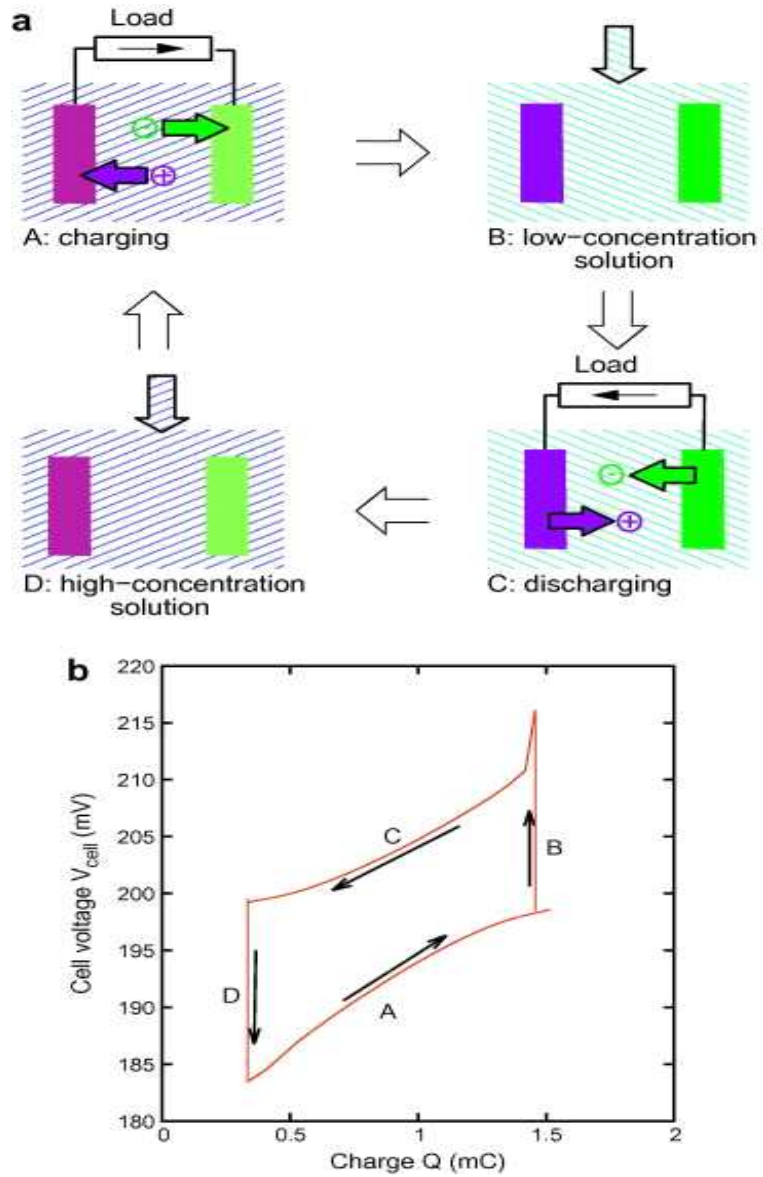


Fig. 8. The CAPMIX cycle. Panel a: sketch of the cycle. Panel b: representation of the cycle in the voltage versus charge graph. The phases are: A, charging; B: flow of low-salinity solution; C: discharging; and D: flow of high-salinity solution [26]

Sales 등은 이온교환막을 축전식 혼합 염분차 발전 셀에 추가하여 이러한 막에서 발생하는 도난 전위 (Donnan potential)를 활용함으로써 외부 전원 공급 없이 작동할 수 있는 CDLE와 유사한 기술을 제안하였다 [27]. 농도가 다른 염 용액을 분리하는 다공성 전극이 대량의 이온 및 전자 전하를 저장할 수 있는 기술이다. 이를 해수와 담수를 번갈아 가며 장치에 흘려보내면 담수와 접촉하는 동안 해수와 접촉하는 다음 단계에서 자발적으로 전류를 생성할 수 있는 공정을 구현하였다. 이는 이온교환막은 한 가지 이온 (양이온 또는 음이온)만 통과할 수 있으므로 다공성 전극 내에 형성되는 이온 전하를 보상하기 위해 외부 회로의 전자 전류로 동시에 이어지는 한 방향의 이온 전류를 설정할 수 있기 때문이다. 따라서 각 이온교환막에서 발생하는 도난 전위와 결합하여 전력을 생성할 수 있다.

축전식 혼합 염분차 발전의 초기 실험에는 전하 누출로 인한 낮은 출력을 얻었다. 최근 다양한 활성탄 소재의 비이상적 거동 (즉, 이상적인 분극에서 벗어나는 거동)을 이용하여 두 전극에 대해 서로 다른 활성탄 소재를 적절히 조합하여 사용하면 누출을 피할 수 있다는 것을 보여주었다 [28]. 또한 멤브레인 기반 이온 선택성 전극 [27]과 배터리 전극 [29]을 사용하였다. 축전식 혼합 염분차 발전의 전력 생산을 개선하기 위해 많은 노력이 이루어졌으며, 특히 전기 충전 및 방전 [30], 대체 전극 형상 [31,32], 전극 내부의 전기 역학 모델링 [33-36]에 초점을 맞춘 연구가 진행 중에 있다.

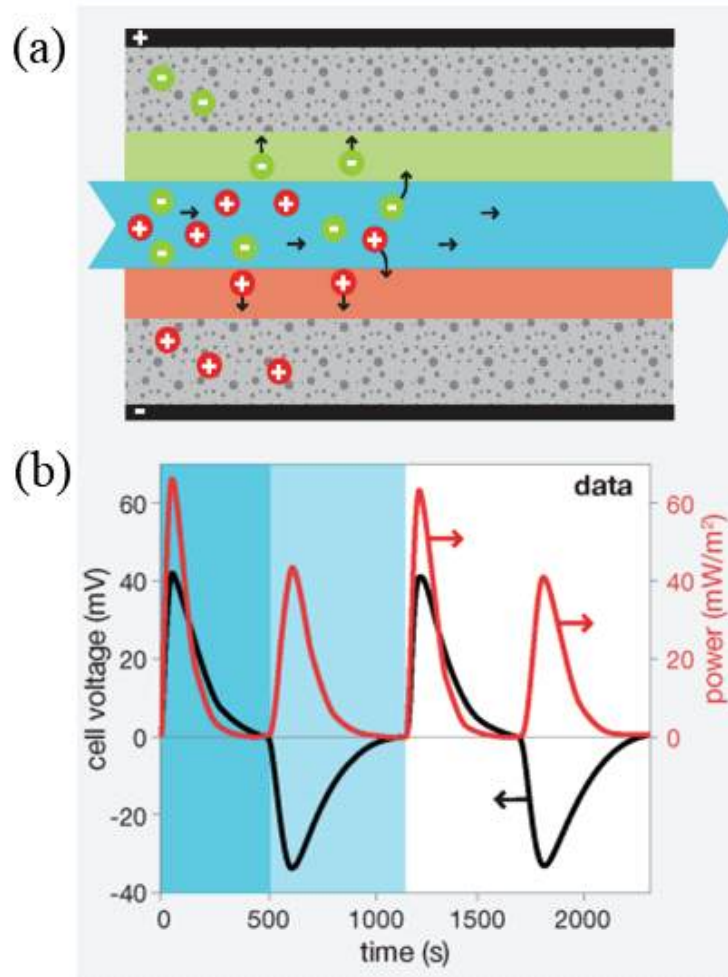


Fig. 9. (a) Schematic representation of anion and cation transport from spacer channel through ion-exchange membranes into the porous electrodes and (b) experimental data for cell voltage, V_{cell} , and power in two subsequent cycles [27]

2.4.역전기투석 구성 요소

2.4.1. 이온교환막 (Ion Exchange Membrane)

역전기투석은 이온교환막층을 사이에 두고 도난 포텐셜 (Donnan potential)을 형성시켜 전기를 생성하는 기술이다. 도난 포텐셜이랑 도난 평형 (Donnan equilibrium)에 의해 이온 선택성막 사이에 형성되는 포텐셜로서, 전해질과 이온 선택성막에서의 전기화학 포텐셜을 일컫는다 [37]. 이온교환막은 전하 부호가 반대인 이온 (counter-ion)을 막 구조를 통해 이동할 수 있고 전하 부호가 동일한 이온 (co-ion)은 정전기적으로 반발되어 용액 구획에 유지되는데 이를 도난 배제 (donnan exclusion)라고 한다 [38]. 또한, 확산에 의해 이온교환막을 통과할 수 있는 이온들이 더 이상 존재하지 않고 도난 평형을 이루고 있을 때 막을 경계로 전위차가 형성되게 되는데 이것을 도난 포텐셜이라 부른다.

역전기투석에서 이온교환막 (ion exchange membrane, IEM)은 역전기투석 성능에 크게 기여하는 필수 구성요소이다. 이온교환막은 유입수가 공급되는 과정에서 다른 구성 요소를 유지하면서 공급 용액의 특정 구성 요소가 선택적으로 통과할 수 있도록 한다. 이온교환막의 두 가지 주요 유형은 고분자 매트릭스에 부착된 음전하를 띤 부분을 갖는 양이온 교환막과 고분자 매트릭스에 부착된 양전하를 띤 부분을 갖는 음이온 교환막이다.

대부분의 양이온 교환막은 멤브레인 구조에 $-SO_3^-$, COO^- , PO_3^{2-} , $-PO_3H^-$, $-C_6H_4O^-$ 등 음전하 작용기를 지니고 있고, 음이온 교환막은 멤브레인 구조에 $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$ 등 양전하 작용기를 지니고 있다 [38]. 이러한 이온교환기의 유형과 분포에 따라 이온교환막이 분류된다. 양이온 교환막은 양이온을 허용하고 음이온을 배제하며, 음이온 교환막은 음이온을 허용하고 양이온을 배제한다. 이온교환막의 이온교환용량은 일반적으로 양이온 교환막의 경우 강산인 HCl, 음이온 교환막의 경우 강염기인 NaOH를 사용하는 적정 방법에 따라 실험적으로 결정된다. 팽윤 (swelling)은 일반적으로 이온 교환막의 선택투과성을 감소시키는 경향이 있기 때문에 부작용으로 간주되지만, 특정 경우 특히 음이

온 교환막의 경우 막 저항을 감소시키기도 한다 [39-41]. 역전기투석의 경우, 훨씬 더 낮은 저항에 도달하면 선택투과성 손실이 악영향을 미치지 않을 수 있다. 예를 들어, Geise 등은 phenylene oxide와 sulfone 폴리머를 기반으로 AEM을 제작하였다. 팽윤정도가 높으면 저항이 100배 이상 증가한 반면 선택투과성은 6%만 감소하였다 [40]. 저항이 크게 낮아지면 전력밀도가 크게 증가하기 때문에 전력 출력에 대한 선택투과성 감소의 영향은 무시할 수 있다.

Table. 1은 역전기투석에서 테스트한 상용 이온교환막의 성능과 두께, IEC (ion exchange capacity), α , AR 등을 포함한 주요 특성 간의 비교를 보여준다. 이온교환막 성능은 IEC, AR과 같은 전기화학적 특성에 따라 크게 달라진다. 뿐만 아니라 기계적 안정성 측면에서 역전기투석 스택을 구성하고 팽창을 최소화하기 위해 우수한 내구성을 유지해야 한다. 그 외에도 열 및 화학적 안정성이 요구되고 고성능 역전기투석용 이온교환막의 개발이 지속해서 이루어진다면 다양한 조건에서 적용성과 운용성을 높일 수 있을 것이다.

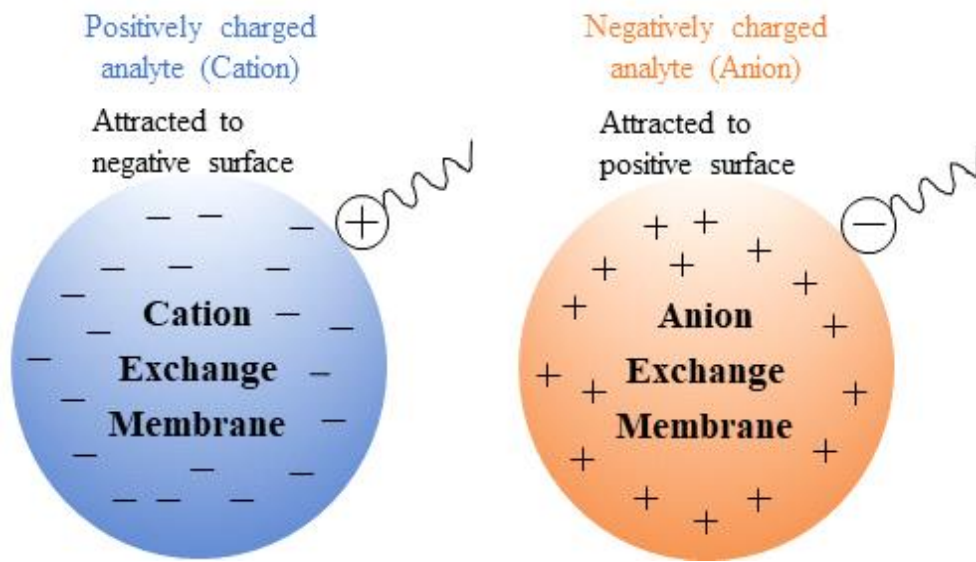


Fig. 10. Schematic illustration of CEM and AEM

Table. 1. List of commercial CEMs and AEMs tested for RED and their performance metrics

Commercial membrane		Thickness (μm)	IEC (meq/g)	α	AR (Ωcm^2)	Power density (W/m^2)	Ref.
CEMs	ASTOM Neosepta CM-1	133	2.3	97.2	1.7	N.A.	39
	ASTOM Neosepta CMX	158-172	1-1.6	95-100	2.7-3	1.1-3.2	42-46
	FumaTech FKS	36-40	1.4-1.5	94-95.1	1.5-1.9	1.1-1.9	45-48
	FumaTech FKD	113	1.1	89.5	2.1	1.2	45
	Fujifilm CEM Type 1	121-135	2	92-95	2.7	0.8-3.8	42,49
	Fujifilm CEM Type 2	160	1.4	96	8	0.4	50
	Fujifilm CEM Type 10	N.A.	1.7	94.7	2.3	N.A.	51
AEMs	ASTOM Neosepta AM-1	126	1.8	91.8	1.8	N.A.	39
	ASTOM Neosepta AMX	129-134	1.3-1.6	90-91	2.4	0.9-1.4	43,45,46, 52,53
	FumaTech FAS	33-42	1.1	89.4	1	1.1-1.9	45,46,54, 55
	FumaTech FAD	74	1.4	86	0.9	1.2	46
	Fujifilm AEM Type 1	112	1.8	93.8	1	1.4	56
	Fujifilm AEM Type 2	160	1.1	95	5	0.4	50
	Fujifilm AEM Type 10	N.A.	1.5	94.5	1.5	N.A.	51

다른 유형의 이온교환막은 양쪽성 (amphoteric), 양극성 (bipolar), 모자이크 (mosaic) 분리막이 있다. 양쪽성 막은 막 전체에 무작위로 분포된 양전하와 음전하를 포함한다. 모자이크 막은 막 두께 전체에 걸쳐 양과 음의 영역으로 구성되며 이러한 영역은 중성 고분자 매트릭스에 의해 분리될 수 있다. 반면에, 양극성 막은 연속적으로 적층된 음이온과 양이온 교환층으로 구성된다 [57].

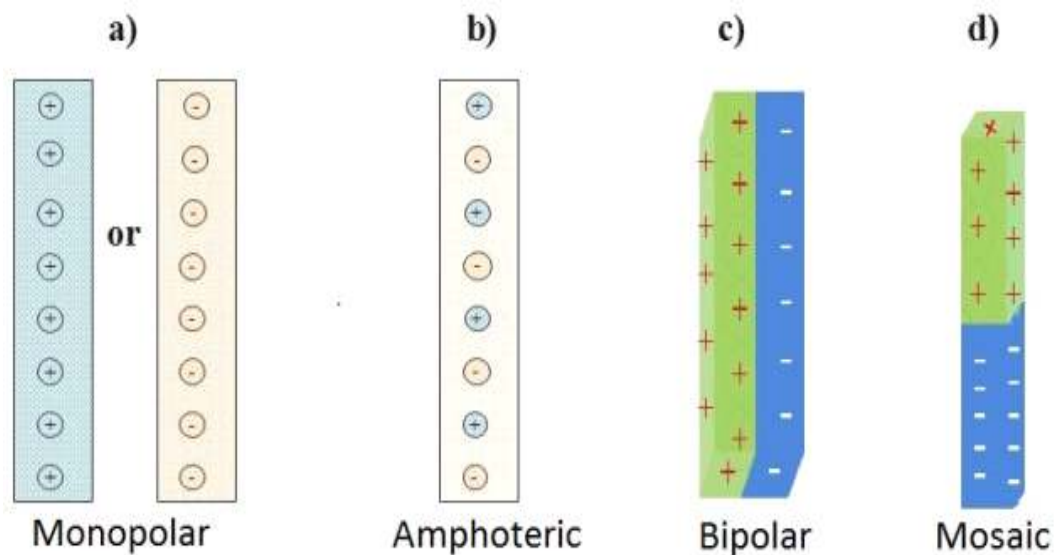


Fig. 11. Categorized ion exchange membranes (a) positive or negatively charged IEM, (b) amphoteric IEM, (c) bipolar IEM and (d) mosaic IEM [57]

상업적으로 사용 가능한 이온교환막은 이온교환기의 분포에 따라 균질막 (homogeneous membrane)과 비균질막 (heterogeneous membrane)으로 구분된다. 균질막은 막 내에 이온교환기가 전체적으로 균일하게 분포된 이온교환막으로, 기능성 부위를 포함하는 단량체의 중합 (polymerization) 또는 중축합 (poly-condensation), 기능성 그룹을 고분자막에 주입하거나 고분자 용액을 막에 캐스팅하는 방법으로 제조할 수 있다. 한편, 비균질막은 이온교환수지 분말과 고분자수지를 혼합하여 제조한 후 고온 압출을 통해 이온교환막을 형성하기 때문에 전하 분포가 균일하지 않다. 따라서 일반적으로 기계적 특성이 더 우수하고 상대적으로

로 낮은 생성 비용이 든다. 하지만 비균질막은 균질막에 비해 이온 교환 용량 (IEC), 선택투과성 및 면적 저항과 같은 전기화학적 특성은 상대적으로 낮다 [58]. 최근에는 막 표면을 변형하거나 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 첨가제, 막 후처리 및 전처리 등 전기화학적 특성을 개선하고 있다 [59]. 또한 이온교환막을 사용한 공정을 확장시키기 위해서는 이온교환막의 성능을 향상시키는 것이 필요하고 제조 단가를 낮춰야 한다.

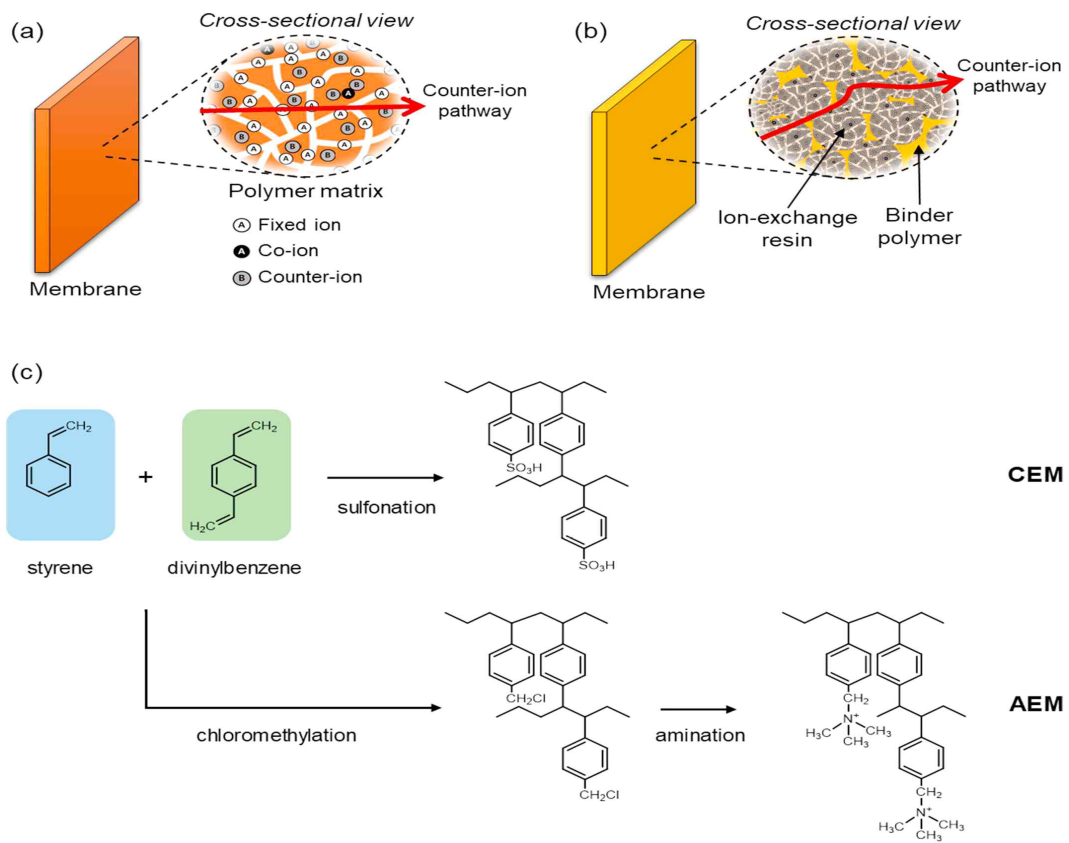


Fig. 12. Schematic illustration of (a) a homogeneous membrane and (b) a heterogeneous membrane with ion-exchange resin and binder polymer. (c) Chemical reactions of CEM and AEM styrene-divinylbenzene based IEM [60]

상기와 같은 이온교환막의 조건을 만족시키기 위해 세공충진 이온교환막 (pore filling ion-exchange membrane)이 개발되어 왔다. 세공충진 이온교환막은 이온

교환 능력이 없는 얇은 다공성 지지체의 세공에 고분자 전해질을 충전하여 제조된다. 세공충진 이온교환막에 사용되는 고분자 다공성 지지체는 높은 화학적 및 기계적 안정성과 소수성을 나타낸다. 세공충진 이온교환막에서 연질 전해질 고분자 (soft electrolyte polymers)의 팽창은 전해질 고분자에 비해 소수성이 더 높은 다공성 기판에 의해 크게 억제될 수 있기 때문에 세공충진 이온교환막은 낮은 팽창과 높은 선택성을 나타낸다.

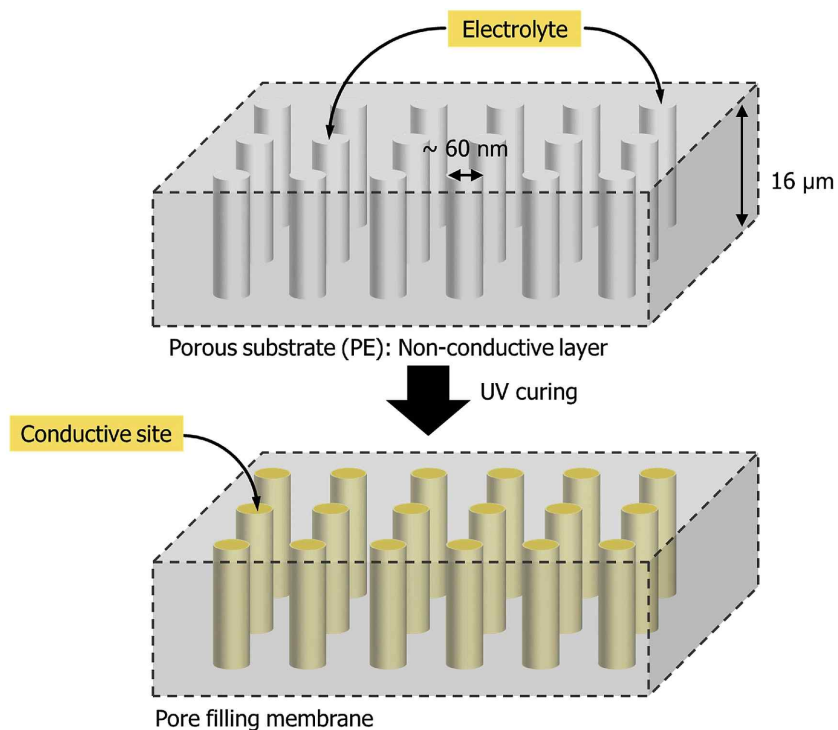


Fig. 13. Conceptual illustration of thin composite pore-filling membrane [61]

Yang 등은 roll-to-roll (R2R) 장비와 고농도의 고분자 전해질을 포함하는 광경화성 용액을 사용하여 친환경적 제조 공정을 통해 두께 16 μm의 세공충진 이온교환막을 제작하였다 [62]. 제조된 세공충진 이온교환막으로 구성된 역전기투석 스택은 1.95 W/m²의 전력밀도를 나타냈으며 이는 상용막 (Fuji CEM · AEM)으로 구성된 역전기투석의 1.46 W/m²의 전력밀도보다 높았다. 또한 세공충진 이온교환막

으로 구성된 역전기투석 스택은 상용막보다 더 높은 전류밀도를 나타냈다. 세공충진 양이온 교환막과 음이온 교환막의 저항은 상용 Fuji 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 얻은 저항의 약 1/5과 1/3 이었다. 저항이 낮은 세공충진 이온교환막을 통한 빠른 이온 전달은 이온교환막과 공급 용액 사이의 경계면에서 낮은 경계층 저항으로 이어졌다. 또한, 세공충진 이온교환막으로 구성된 역전기투석의 내부 저항은 상용막에 비해 낮은 전기 저항과 낮은 경계층 저항으로 인해 훨씬 더 감소하였다.

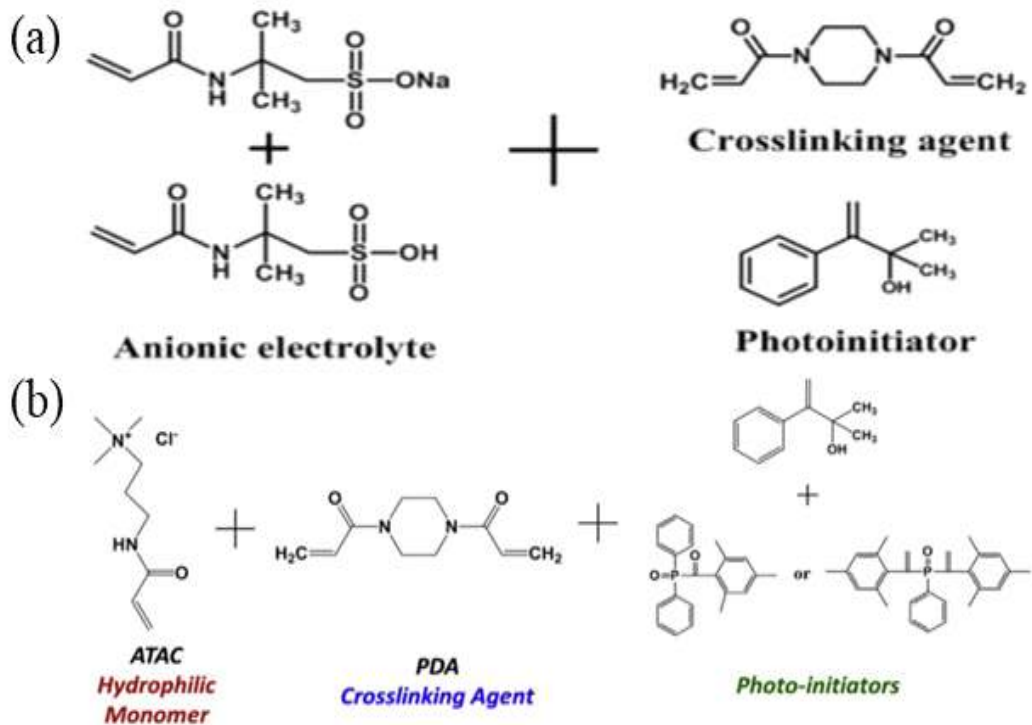


Fig. 14. Photocurable solution for fabrication of (a) PCEM [62] and (b) PAEM [63]

세공충진 양이온 교환막 (PCEM)을 제조하기 위해서는 고농도의 음이온성 단량체 전해질로 광경화성 용액을 만들어야 한다. 이러한 고농도 음이온 전해액을 얻기 위해 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesul-fonic acid (AMPS)를 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt solution with

50 wt % in H₂O (AMPS-Na)에 첨가하였고, piperazine diacrylamide (PDA)를 전해질 용액과 혼합하였다. 그 후, MeOH에 희석된 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (HMPP)를 광개시제로 첨가하였다. 사용된 (AMPS-Na + AMPS), PDA, HMPP의 건조 중량비는 각각 144:12:0.1 이었다 [62].

마찬가지로, 세공충진 음이온 교환막 (PAEM)을 제조하기 위해서는 고농도의 양이온성 단량체 전해질로 광경화성 용액을 만들어야 한다. (3-acrylamidopropyl)-trimethylammonium chloride (ATAC)를 양이온성 단량체 전해질로 사용하였고, PDA를 가교제로 사용하였다. MeOH에 희석된 HMPP와 diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO)를 광개시제로 사용하였다. 사용된 ATAC, PDA, (HMPP + TPO)의 건조 중량비는 각각 144:12:0.1 이었다 [63].

Kim 등도 세공충진 이온교환막과 상용막을 비교한 연구 결과를 보고하였다 [45]. 이온교환막의 두께는 역전기투석 스택의 옴 저항 (단위 면적당 저항)에 영향을 미치는 중요한 매개변수이다. 이온교환막의 저항은 두께에 따라 감소하였으며, 세공충진 이온교환막은 매우 얇은 두께로 인해 상용막 중 가장 낮은 전기 저항을 보이는 균질 이온교환막인 FAS/FKS보다 전기 저항이 약 5배 낮았다. 동일한 역전기투석 스택에서 세공충진 이온교환막은 AMV/CMV를 사용하는 스택보다 전력 밀도가 1.4배 높고, FAS/FKS를 사용하는 스택보다 전력밀도가 1.3배 높은 것으로 나타났다. 스택 내부 저항을 줄임으로써 전류 밀도도 증가하였다. 비옴 저항 (용액의 농도변화에 따른 저항, 경계층에서의 농도변화에 따른 저항)이 스택의 내부 저항에 크게 기여했지만 이온교환막의 물리화학적 특성, 특히 고정된 전하 밀도를 갖는 두께에 의해서도 영향을 주었다. 상당히 높은 고정 전하 밀도를 갖는 두께는 옴 저항에 직접적으로 영향을 미치고, 이는 이온 수송에 영향을 미친다.

이처럼 전기화학적 특성과 기계적 물성이 우수하면서 제조 단가가 저렴한 세공충진 이온교환막을 역전기투석 공정에 사용함으로써 이온교환막의 특성이 역전기투석의 발전 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

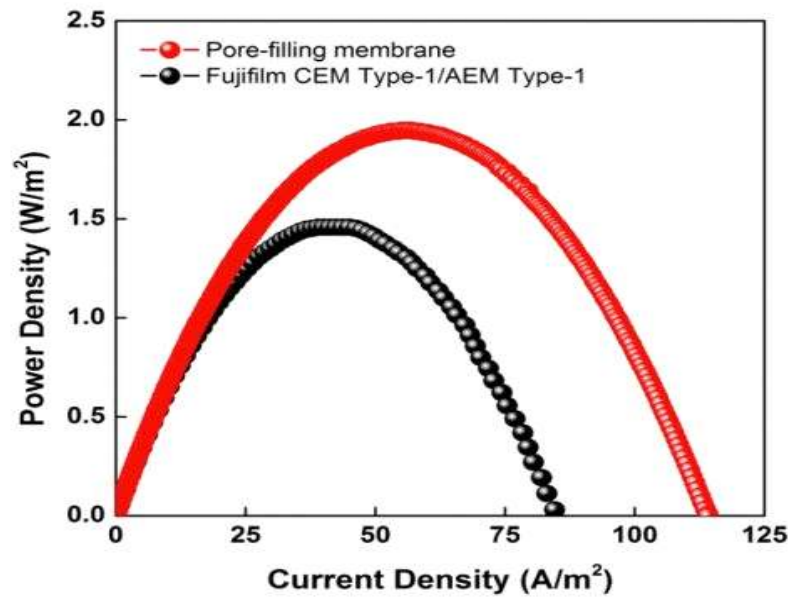


Fig. 15. RED performance of the PCEM and PAEM [62]

Table. 2. Characteristics of the IEMs for RED performance [62]

Type	Thickness (μm)		Ion-exchange capacity (meq/g)	Permselectivity (%)	Resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Water uptake (%)
	Dry	Wet				
Fujifilm Type-1 CEM	114	141	1.83 ± 0.04	97.4 ± 1.8	2.10 ± 0.22	66.2 ± 1.0
Fujifilm Type-1 AEM	112	126	1.84 ± 0.03	93.8 ± 0.8	1.22 ± 0.12	56.6 ± 0.4
PCEM	16	20	1.80 ± 0.05	95.7 ± 0.3	0.42 ± 0.06	49.5 ± 2.8
PAEM	17	20	1.81 ± 0.02	92.4 ± 1.6	0.40 ± 0.07	39.3 ± 3.0

2.4.2. 스페이서 (Spacer)

역전기투석은 이온을 선택적으로 투과하는 이온교환막뿐만 아니라 스페이서도 역전기투석 성능에 크게 기여하는 필수 구성 요소이다. 스페이서는 용액의 이온 분포를 개선하는 중요한 역할과 함께 이온교환막 사이의 거리를 유지하고 용액이 균일하게 흐를 수 있도록 하는 유로 역할을 한다. 스페이서는 역전기투석 공정 외에도 전기투석 (electrodialysis, ED), 역삼투 (reverse osmosis, RO) 등의 대부분의 막 기반 공정에 사용된다. 역전기투석 공정은 일반적으로 스페이서로 채워진 채널로 구성되므로 이러한 응용 분야에서는 압력강하, 물질 전달 및 저항을 포함한 역전기투석 공정 성능에 대한 스페이서 형상의 영향도 고려되어야 한다. 그러나 역전기투석 공정의 주요 목적은 전력 생성이며 높은 전력밀도를 달성하기 위해 역전기투석 스택의 내부 저항을 최소화해야 한다 [64].

이온교환막과 스페이서가 서로 접촉하는 부분에 의해 유입수 및 유출수와 이온교환막 간의 접촉을 방해하여 이온 수송에 영향을 미치는데 이를 음영 효과 (shadow effect)라 한다. 따라서 음영 효과를 최소화하기 위해서는 두께가 얇고 개방 면적이 큰 스페이서, 이온 전도성 스페이서를 사용하거나 스페이서를 사용하지 않는 역전기투석 스택 구성이 필요하다.

지금까지 역전기투석 스택의 스페이서 음영 효과에 대한 몇 가지 연구가 진행되어 왔다. Długołęcki, P. 등은 이온 전도성 스페이서를 사용하여 동일한 개방 면적을 가진 비전도성 스페이서를 사용하는 것과 비교하여 전력 밀도가 3-4배 증가하고 스택 저항이 2배 감소한다는 것을 확인하였다 [65]. 특히 이온전도성 스페이서를 사용하는 경우 농도 분극 현상이 여전히 중요한 역할을 하기 때문에 공정의 유체역학과 스페이서 및 스택 설계를 최적화하여 농도 분극 현상의 영향을 최소화함으로써 역전기투석 공정에서 전력 밀도를 더욱 높일 수 있는 가능성을 확인하였다.

Kim 등은 두께가 동일하고 다양한 비전도성 스페이서를 사용하여 스페이서의 개방 면적에 따른 영향을 비교하였다 [45]. 사용한 모든 스페이서 중에서 가장 높은 개방 면적 (81.3%)을 가진 스페이서를 사용했을 때 1.8 W/m^2 의 전력밀도를 얻었

다. 높은 개방 면적을 가진 스페이서는 에너지 손실 없이 더 많은 전력밀도를 유지할 수 있다. 또한, 이온교환막의 유효 면적 증가는 전류밀도에 영향을 미친다. 최대 전력밀도에 대한 전류밀도는 개방면적에 따라 증가하였다. 음영 효과를 줄이면 전극 용액의 산화-환원쌍은 확장된 활성 영역에서의 더 많은 산화-환원 반응으로 인해 전류밀도가 증가하였다.

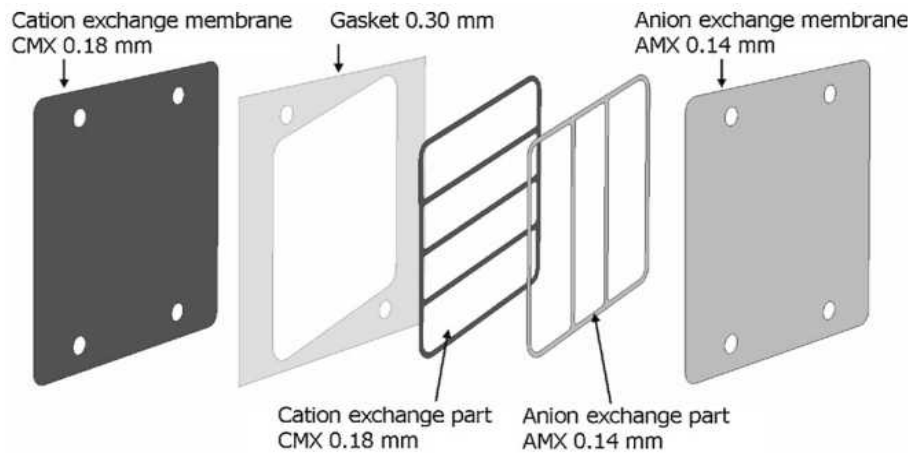


Fig. 16. Schematic representation of the position of the ion conductive spacer made of a cation and an anion exchange part located in the stack between a cation and an anion exchange membrane [65]

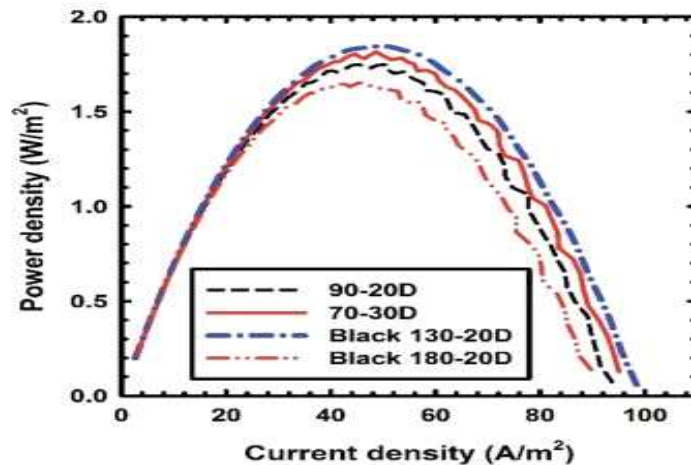


Fig. 17. Gross power density curves with respect to non-conductive spacers [45]

Mehdizadeh 등은 다공성이 56-84%이고 두께가 0.100-0.564 mm인 서로 다른 형상을 가진 16개의 스페이서를 사용하여 이온교환막 저항과 용액 구획 저항 모두에 대한 음영 효과를 조사하였다 [66]. 다양한 스페이서 유형을 가진 역전기투석 스택의 정확한 추정치는 스페이서의 존재로 인한 저항 증가가 전체 역전기투석 셀 쌍 저항의 13.7-48.1% 임을 나타냈다. 역전기투석 스택에서 다공성 스페이서가 높은 경우에는 다공성이 지배적인 영향을 나타내는 반면, 낮은 다공성 스페이서를 사용하는 경우에는 다공성 이외에 면적 분율 (area fraction)의 영향이 증가하는 것으로 나타났다.

Kwon 등은 스페이서가 없는 구조의 사용을 제안하였고, 전력밀도, 내부 저항 및 유압 손실 (hydraulic loss)을 포함하여 스페이서가 없는 역전기투석의 성능을 스페이서가 있는 성능과 비교하였다 [67]. 스페이서가 채워진 역전기투석은 전체 유량 범위에서 균일한 내부 저항을 갖는 반면, 스페이서가 없는 역전기투석은 유량이 증가함에 따라 저항이 크게 감소한다. 따라서 스페이서가 없는 역전기투석에서는 유압 손실이 훨씬 낮았다. 결과적으로 스페이서가 없는 역전기투석은 유압 손실이 적어 확장성 측면에서는 스페이서가 채워진 역전기투석보다 유리함을 보였다. 이는 새로운 스페이서 설계와 같은 다른 전략이 가능함을 의미한다. 이 현상을 더 잘 이해하기 위해서는 다양한 유형의 이온교환막 재료와 스페이서 특성을 사용하여 다양한 디자인을 가진 역전기투석 스택에 대한 철저한 조사가 필요하다.

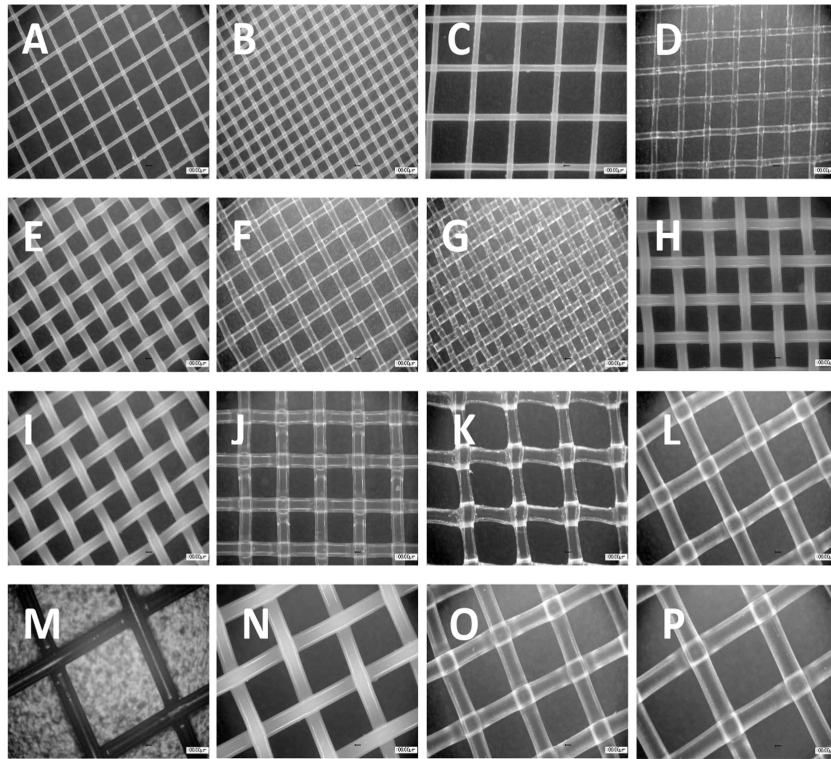


Fig. 18. Optical micrographs of spacers from A to P [66]

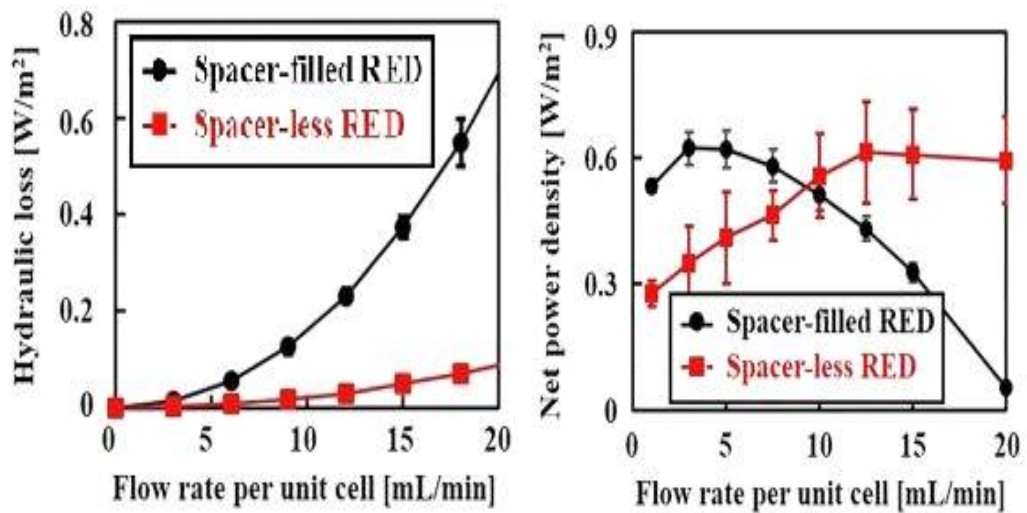


Fig. 19. Hydraulic loss and net power density with respect to spacer-filled RED and spacer-less RED [67]

2.4.3. 패턴형 이온교환막 (Patterned Ion Exchange Membrane)

이온교환막 사이의 스페이서는 이온교환막의 기계적 강도를 증가시키고, 해수와 담수를 위한 유로와 용액의 혼합을 개선하는데 중요한 역할을 한다. 이러한 장점에 도 비전도성 스페이서는 이온 전도를 방해하여 옴 저항을 증가시킨다. 또한, 상당한 압력 강하로 인해 스페이서가 있는 스택으로 구성된 역전기투석 스택은 전력을 높더라도 펌핑에 의해 발생하는 전력 손실을 낮춰야하며 이를 위해서는 스페이서가 없는 이온교환막 적층이 필요하다. 프로파일막 (profiled membrane)으로도 알려진 패턴막 (patterned membrane)은 역전기투석 공정에서 사용되는 평막 (flat membrane)의 대안으로 제안되어 왔다 [68-72].

패턴형 이온교환막 제조를 위한 다양한 방법이 있다. 첫 번째로, 가열 압착 기법인 'hot pressing'은 상대적으로 쉬운 방법으로, 건조된 평평한 비균질 이온교환막을 원하는 형태의 몰드 사이에 먼저 끼운 후 열 프레스에 넣어 전체를 가열하는 방식이다. 이온교환막 재료가 녹는 동안 몰드가 서로 눌러져 그 사이의 면적이 압축되는 동안 파형이 형성된다. 두 번째로, 멤브레인 캐스팅 (membrane casting)은 균질 이온교환막을 사용할 수 있고 파형의 크기는 몰드의 모양에 달라지는 반면에 패턴이 생성되지 않는 이온교환막의 두께는 몰드에 도포되는 막 형성 용액의 부피 또는 농도를 변경하여 조정할 수 있다. 하지만 이러한 방법들은 파형의 형태가 유지되기 힘들고 이온교환막 특성의 변화를 초래하는 단점이 있다.

마지막으로, 3D 프린팅 (3D printing)은 패턴형 이온교환막의 제작을 고려할 때 가장 유망한 기술로, 다양한 모양과 분야에서 사용 가능하다. 광경화성 재료를 패턴화된 이온교환막으로 직접 구조화할 수 있다. 광경화성 재료의 초기 조성에 따라 수분 함량, 선택투과성 및 이온 저항과 같은 이온교환막 재료 특성을 최적화할 수 있다. 이러한 방식은 빠르고 용매가 없으며 높은 온도에서 제작되지 않기 때문에 파형의 형태가 유지될 뿐만 아니라 이온교환막 특성의 변화가 거의 없어 3D 프린팅에서 향후 발전을 위한 가능성을 확인할 수 있다.

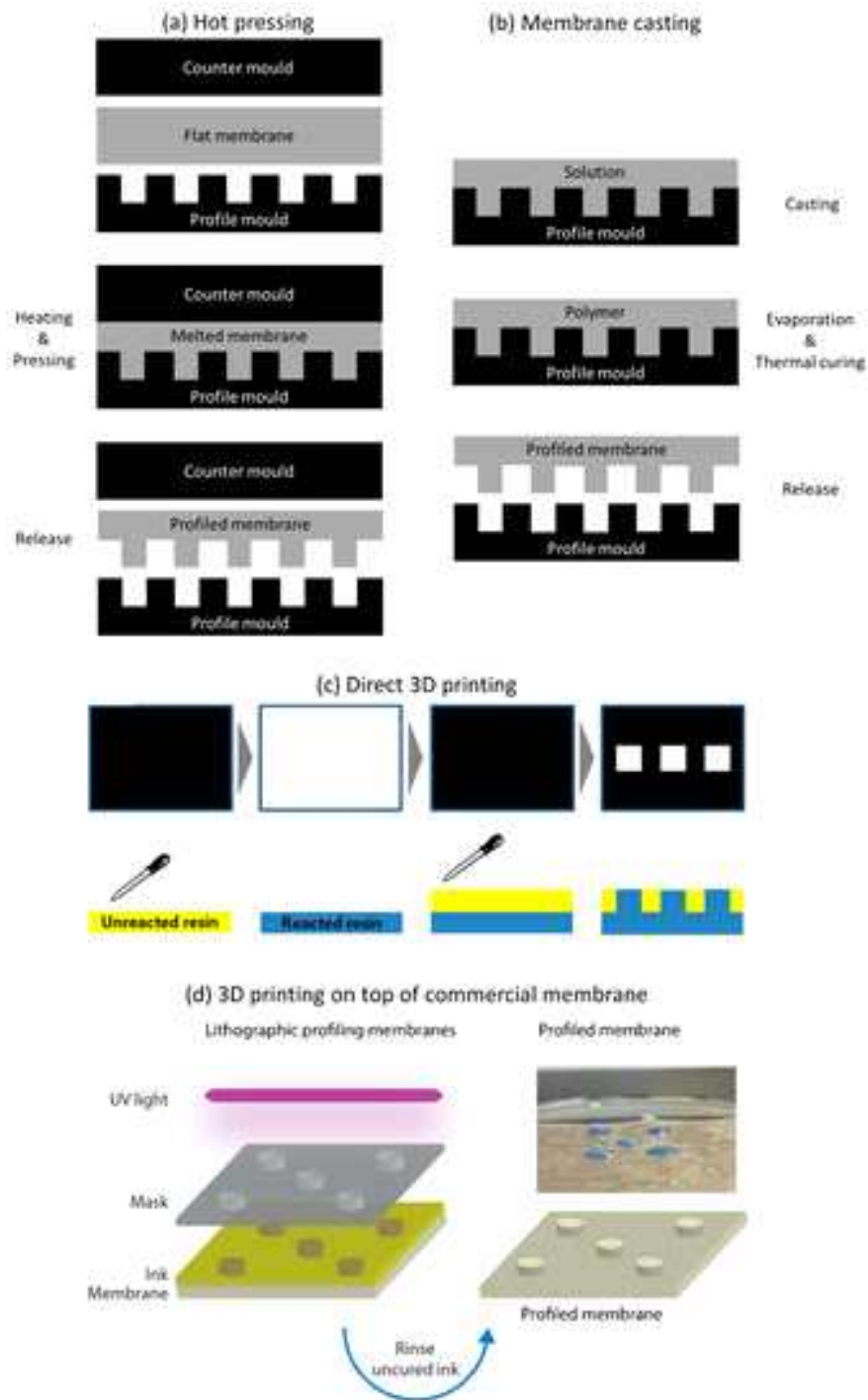


Fig. 20. Different possible pathways for preparation of profiled (patterned) ion exchange membranes: (a) hot pressing, (b) membrane casting, (c) direct 3D printing, (d) 3D printing on top of commercial membrane [68]

Vermaas 등은 스페이서 기능을 통합한 패턴형 이온교환막을 사용한 최초의 실험을 수행하였으며, 그 결과 선택투과성이 약간 감소하고 저항이 크게 감소하였다 [69]. 패턴막이 있는 스택은 스페이서가 있는 스택에 비해 30% 더 낮은 옴 저항을 나타내지만 경계층 저항은 훨씬 높았다. 패턴막이 있는 스택의 최대 전력밀도는 스페이서가 있는 스택보다 약간 더 높지만, 더 낮은 유압 마찰 (hydraulic friction) 과 결합하여 패턴막이 있는 스택의 순 전력밀도가 10% 더 높아졌다.

Güler 등은 직선형, 물결형, 원형의 세 가지 다른 패턴을 조사하였다. 기둥 구조의 이온교환막 스택의 옴 저항은 평막이 있는 스택의 저항보다 약 21% 낮았으며, 그 결과 전력밀도가 38% 더 높았다 [70]. 패턴화된 부분이 사용되는 공급 구획에서 유압마찰이 크게 감소하였다. 역전기투석 스택의 펌핑에 의해 발생하는 전력손실은 기둥 구조의 이온교환막이 있는 스택에서 가장 낮았으며 균일한 흐름 분포를 제공하였다. 동일한 유효면적을 갖는 패턴막이라 하더라도 패턴 구조에 따라 해수와 담수가 효과적으로 혼합되는 정도가 다르기 때문에 전력밀도와 압력강하의 차이가 확인되었다.

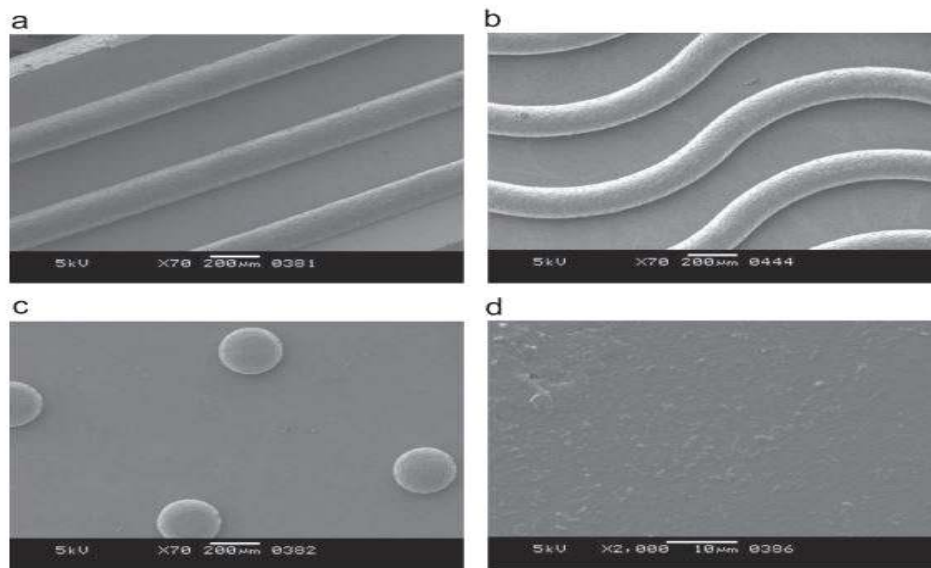


Fig. 21. Surface morphology of tailor-made membranes: (a) ridges (b) waves (c) pillars and (d) flat membrane [70]

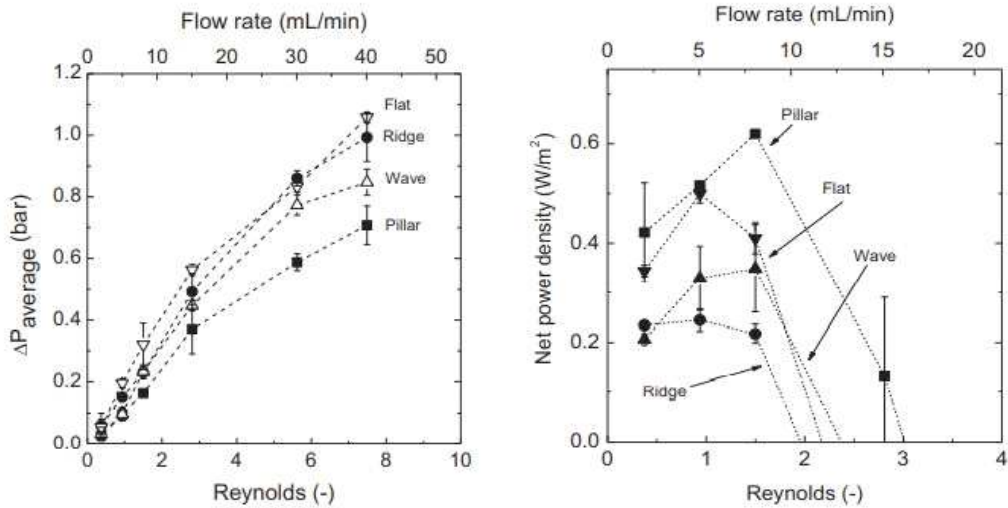


Fig. 22. Average pressure drop and net power density of the RED stacks [70]

최근에는 전산 유체 역학 (computational fluid dynamics, CFD) 시뮬레이션을 기반으로 향상된 혼합 기능을 갖춘 V자형 (chevron) 구조 패턴막이 제안되었다. Pawlowski 등은 기둥형 (pillar) 구조와 V자형 구조를 열 프레스에 의해 제조된 패턴형 이온교환막으로 비교하였다 [71]. V자형 패턴형 이온교환막은 비교적 낮은 유압 손실에서 효율적인 유체 혼합이 가능하다. V자형 패턴형 이온교환막을 사용한 스택에서 가장 높은 순 전력밀도를 얻었으며 기둥형 패턴형 이온교환막을 사용한 스택은 스페이서를 사용한 스택과 유사한 성능을 가진다. V자형 패턴형 이온교환막으로 구성된 역전기투석 스택이 더 나은 성능이 나오는 주된 이유는 다른 역전기투석 스택 구성에 비해 유량 증가에 따른 높은 압력 강하에서만 공급 용액이 유로를 따라 유입되지 않는 ‘횡류 불안정성’이 진행되어 효율적인 용액 혼합임을 보여준다.

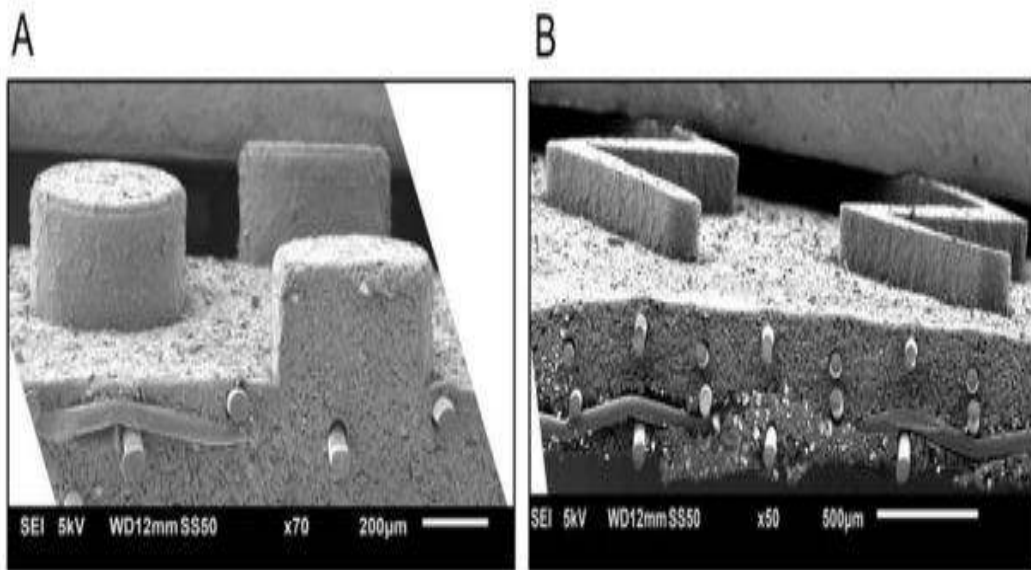


Fig. 23. Surface morphology of tailor-made membranes: (a) ridges (b) waves (c) pillars and (d) flat membrane [71]

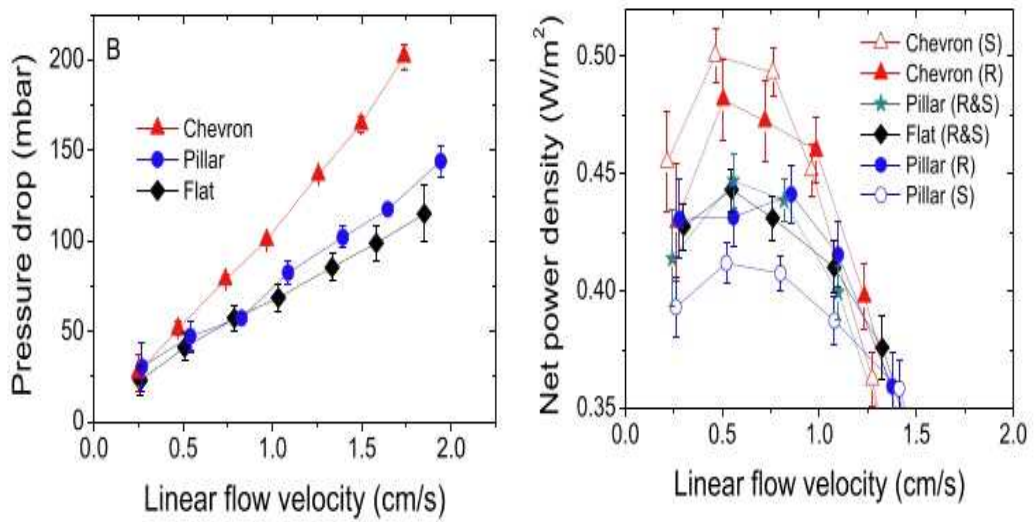


Fig. 24. Average total pressure drop and net power density as a function of linear flow velocity for the stacks [71]

Choi 등은 세공충진 이온교환막을 지지막으로 사용하였고 비전도성 물질로 물결형 패턴이 형성된 이온교환막을 설계하였다 [72]. 비전도성 물질은 음이온 및 양이온 교환에 대한 막 저항을 증가시켜 선택투과성을 거의 일정하게 유지한다. 평막의 전력밀도는 패턴형 이온교환막보다 높지만, 패턴막은 특히 높은 유량에서 우수한 순 전력밀도를 나타낸다. 측정된 가장 높은 전력밀도는 10개의 셀 쌍 패턴막이 있는 스택의 경우 1.39 W/m^2 였으며, 가장 높은 순 전력밀도는 동일한 셀 쌍의 경우 0.90 W/m^2 였다. 최적의 셀 쌍은 30셀이었으며 순 에너지효율은 9.4%로 가장 높았다. 이러한 결과를 바탕으로 패턴 구조에 이온 전도성 기능을 추가하여 이온교환막의 전기화학적 특성을 개선하고 역전기투석 스택의 설계 및 작동 조건을 최적화하여 전력밀도를 높이는데 중점을 둔 추가 연구와 패턴화된 이온교환막 기반 역전기투석 스택을 확장하는 기술이 필요하다.

이를 통해 스페이서를 사용하는 평막 스택에 비해 패턴막 스택이 높은 성능을 보임을 확인하였다. 패턴형 이온교환막은 성능 손실 없이 다양한 패턴 구조를 구현할 수 있을 뿐만 아니라 대면적화, 양산화 문제를 동시에 해결할 수 있고, 기존 분리막 소재 기술의 응용분야 확장 등 기술 확산에 기여 및 기술 경쟁력 강화에 기여할 것으로 기대된다.

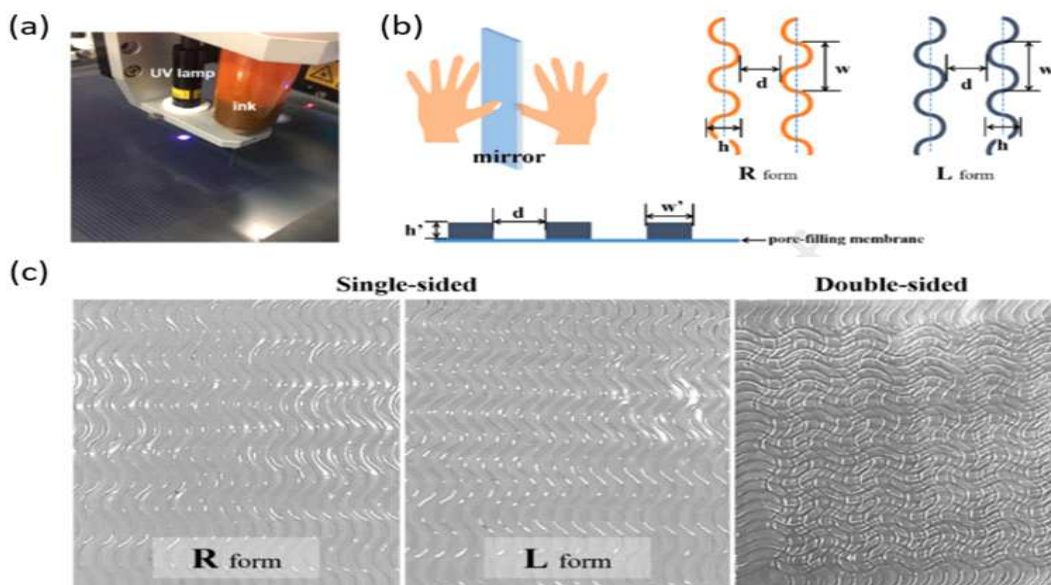


Fig. 25. (a) Digital image of printer equipment, (b) schematic of the wave-line design and (c) digital images of patterned IEMs [72]

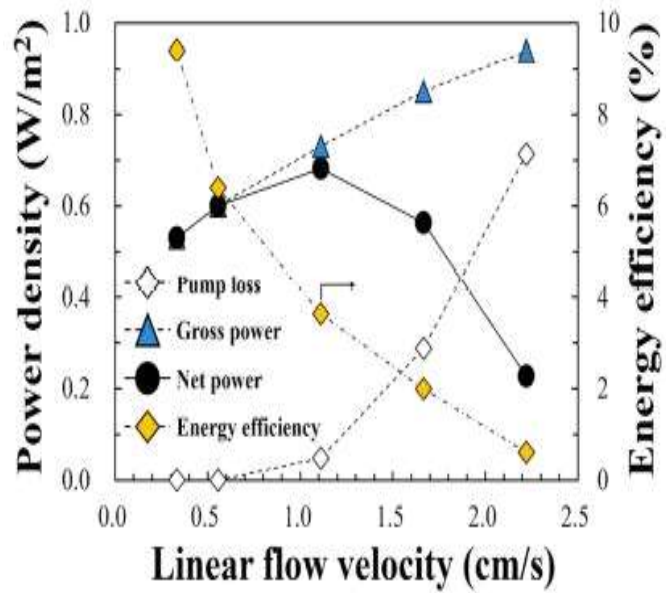
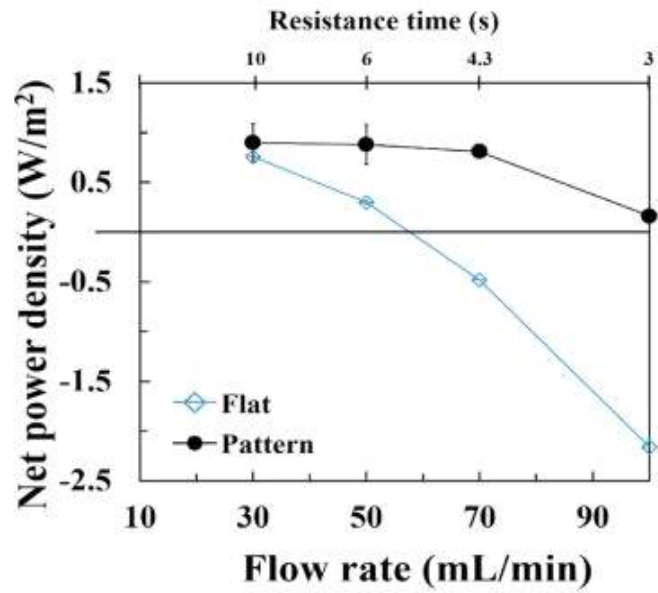


Fig. 26. Net power density of 10 cell pairs and pump loss, net power density, and energy efficiency of 30 cell pairs [72]

Table. 3. Characteristic electrochemical properties of the flat and patterned membrane [72]

Type	IEM	Thickness (μm)	Area resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Permselectivity (%)
Flat	AEM	20 ± 1	0.46 ± 0.03	98.1 ± 0.9
	CEM	21 ± 1	0.32 ± 0.06	99.0 ± 0.2
Single-sided wave pattern	AEM	130 ± 2	1.41 ± 0.04	94.9 ± 1.5
	CEM	121 ± 3	1.21 ± 0.04	95.1 ± 0.6

2.5 역전기투석 모듈 시스템 및 연구 동향

역전기투석 모듈의 개발 및 최적화는 전력 출력의 추가 손실 없이 전력밀도와 에너지효율을 높일 수 있는 유망한 방법 중 하나이다. 역전기투석이 확실하게 인정 받는 공정으로 평가되기 위해서는 전력밀도가 핵심 성능이라는 점을 인지해야 한다. 역전기투석 모듈 구성을 통해 성능을 높이는 것은 기술 개발을 통해 개선할 수 있으나, 성능에 영향을 미치는 요소의 최적화가 필요하다. 따라서 역전기투석 모듈의 구성과 배열을 다르게 하여 효율적인 구성을 입증할 수 있는 연구가 진행되어 왔고 더 혁신적인 역전기투석 스택 시스템을 설계하여 전력밀도를 향상시키기 위한 추가 연구가 필요하다.

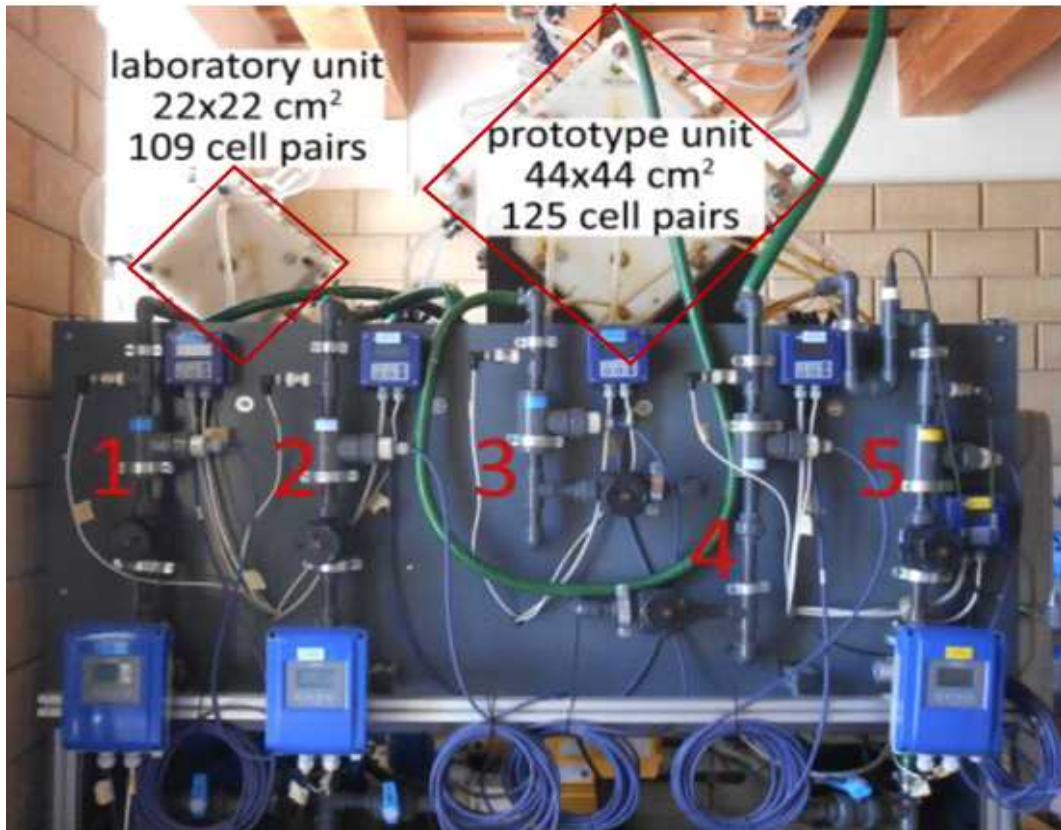


Fig. 27. Two RED units are shown on the tray for visual comparison. Five pipelines can be identified: (1) HIGH inlet, (2) LOW inlet (3) HIGH outlet, (4) LOW outlet, (5) ERS [73]

2.5.1. 캐스케이드 방식

Veerman 등은 전 구성에서 사용한 물을 다음 구성에서 사용하도록 재순환하여 유입수의 이동률을 높인 캐스케이드 (cascade) 방식으로 총 4단계로 구성하였다 [74]. 최대 전력 조건에서 이론적 에너지효율은 최대 50%이다. 그러나 실제 단위 스택의 에너지효율은 9%이고, 이렇게 작동된 스택의 유출수 농도는 2단계 구성에 사용된다. 3단계를 통해 18%의 누적 에너지효율이 달성되었고, 4단계에서는 에너지효율이 증가하지 않았다. 3단계를 합친 전력밀도는 1단계 전력밀도의 50%로 전력밀도와 에너지효율이 상쇄되고 있음을 알 수 있었다. 4단계 구성에서 유압 손실이 더 높은 것으로 나타났는데, 이를 제외하면 순 전력은 0.96 W이고 에너지효율은 3단계 구성으로 작동하였을 때 50% 이상 향상되었다.

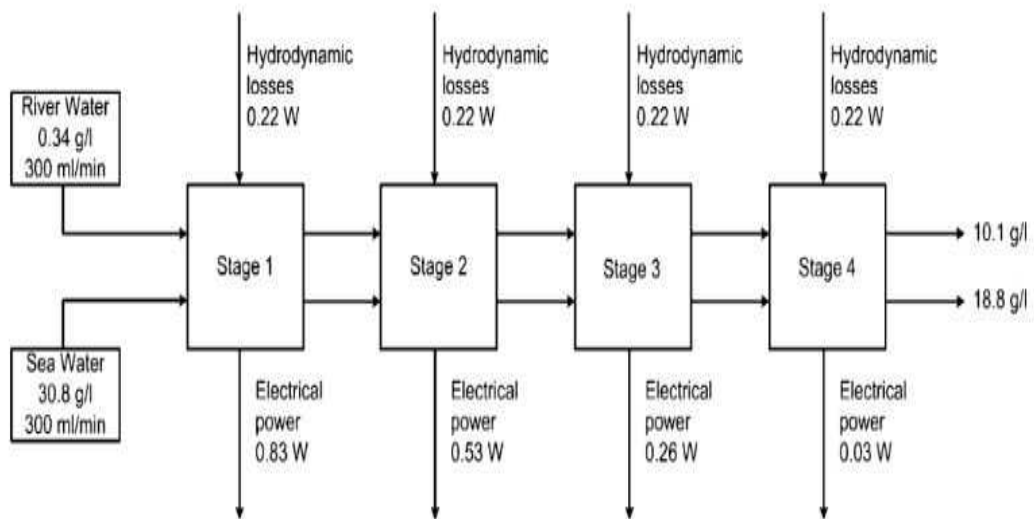


Fig. 28. The delivered electric power and the hydrodynamic losses in a four stage experiment with a 50 cell stack [74]

2.5.2. 교차 흐름 방식

Simões 등은 교차 흐름 (cross-flow) 스택을 연결하여 다양한 구성을 조사하였다 [75]. 2단계 구성은 단일 단계보다 전력밀도와 에너지효율이 증가하였다. 그러나 각 단계는 시스템에서 펌핑 손실이 누적되고 2단계 구성은 스택 압력 강하가 낮아질 때만 더 높은 순 전력밀도와 에너지효율이 산출되었다. 3단계 구성은 진행될수록 작아지는 농도차와 펌핑 손실 증가로 인해 충분한 순 전력밀도가 측정되지 않았으며 2단계 구성에서는 전력밀도 및 에너지효율이 최대 17% 향상되고, 순 전력밀도 및 순 에너지효율이 최대 14% 향상됨을 나타냈다. 또한 1단계에서 방전 전류를 낮추는 새로운 전략을 통해 2단계 구성의 전체 성능을 단일 단계 대비 최대 17% 증가시켰고, 순차적으로 최적화된 2단계 구성에 비해 최대 6%까지 증가시켰다.

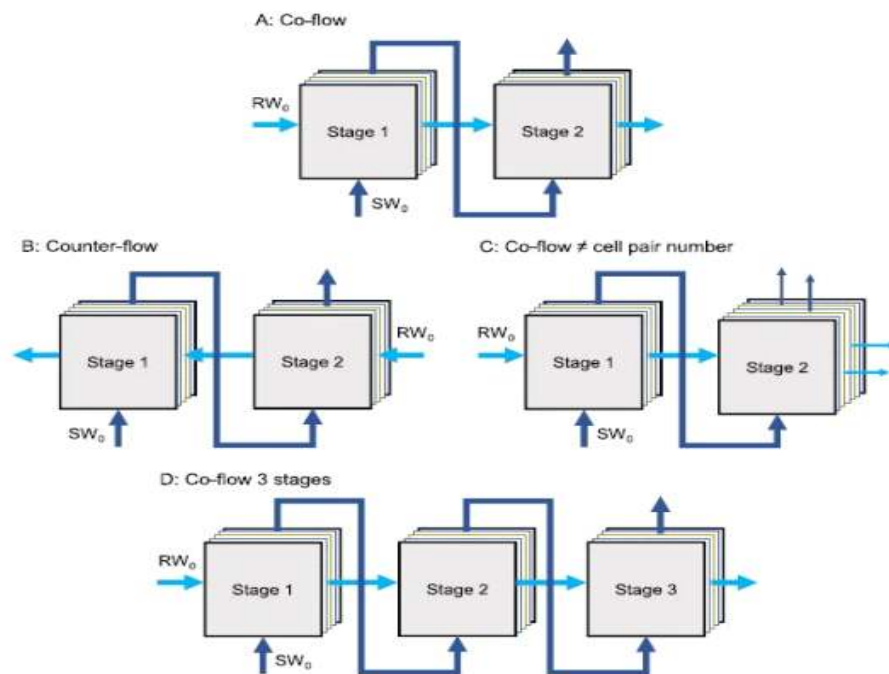


Fig. 29. Different multistage RED configurations for cross-flow stacks [75]

2.5.3. 단일 및 다중 스테이지 방식

C. Tristán 등은 유입수가 역전기투석 스택에 균일하게 공급되는 병렬 배열의 단일-스테이지 (single-stage)와 역전기투석 스택의 유출수가 다음 스택에 직접 공급되는 직렬 배열의 다중-스테이지 (multi-stage)를 비교하였다 [76]. 직렬 배열은 에너지효율을 향상시키지만 그럼에도 불구하고 직렬 시스템의 전력 생성은 병렬 배열보다 낮다. 이로 인해 직렬 배열의 유로가 길어짐에 따라 전체적인 순 전력밀도가 급격하게 감소하고, 마지막 역전기투석 스택의 총 전력밀도가 펌핑 손실을 극복하지 못하여 음의 순 전력밀도가 발생하고 직렬 배열의 전체 순 전력이 더욱 감소한다. 병렬 배열은 대부분의 농도차 에너지가 역전기투석 스택에서 방출되기 때문에 전체 에너지효율을 감소시키지만, 모든 역전기투석 스택에서는 최대 농도차 에너지로 작동하기 때문에 각 스택에 전달되는 전력과 전체 플랜트의 전력 출력이 더 크다.

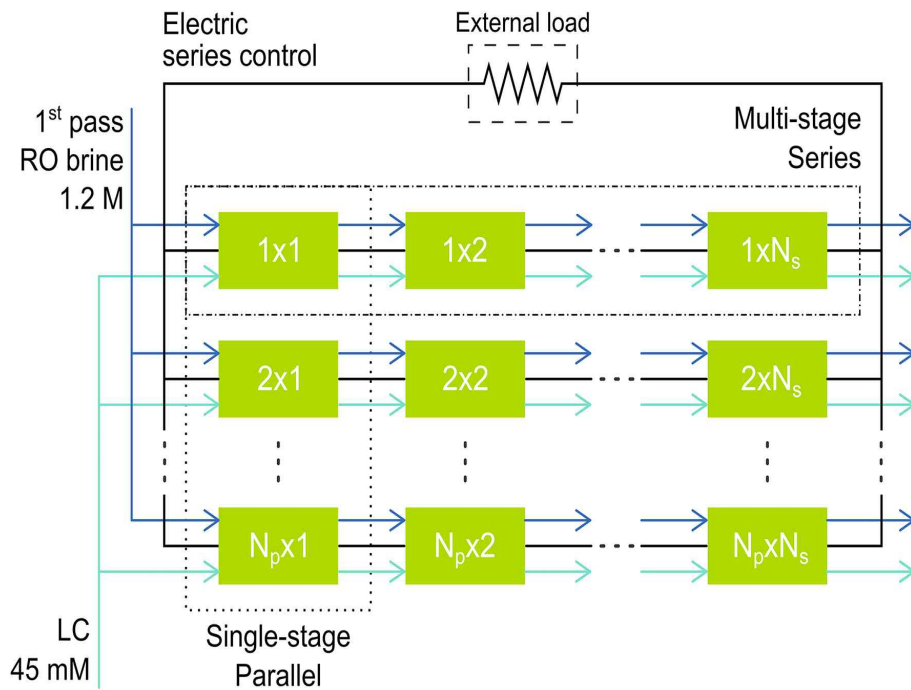


Fig. 30. Schematic of RED with single-stage (parallel) and multi-stage (series) [76]

2.5.4. 개별 및 직렬 제어 방식

Hu 등은 역전기투석 모듈 구성을 각각 개별 제어와 직렬 제어를 각각 이론적으로 비교 분석하였다 [77]. 그 결과, 직렬 제어가 개별 제어에 비해 성능은 약간 떨어지지만 모듈 구성에 적합한 것으로 나타났으며 직렬 제어 방식이 다른 방식에 비해 실용적임을 보였다. 하지만 동일한 운영 조건에서 펌핑 손실이 동시에 증가하기 때문에 어떤 제어 방법을 사용하더라도 공급용액 속도를 증가시키면 역전기투석 모듈 구성의 성능을 향상시킬 수 없음을 나타냈다.

이처럼 역전기투석 공정에서 다양한 방식으로 전력밀도와 에너지효율을 높일 수 있는 가능성을 입증하였다. 역전기투석 모듈 공정에서 각각의 모듈은 상대적으로 독립성을 갖고 있고, 모듈을 구성하는 한 단위 스택이 다른 단위 스택에 큰 영향을 미치지 않는 이상 모듈 공정에 미치는 영향을 최소화할 수 있다. 또한, 모듈의 가장 큰 특징은 자유로운 확장 가능성을 통해 에너지 용량 확장 가능성을 가지고 있다는 것이다.

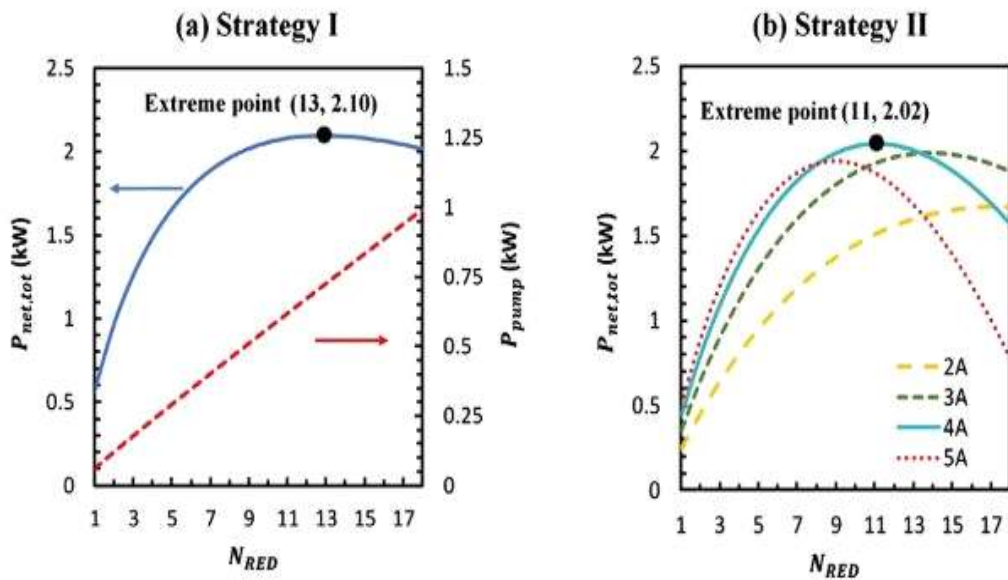


Fig. 31. Variation of total net output power with the number of RED stacks in the two strategies: (a) individually control, (b) serial control [77]

Ⅲ. 실험 재료 및 방법

3.1. 실험 재료

본 연구에서 해수 제조를 위한 염화 나트륨 (NaCl)과 전극용액 제조를 위해 사용한 페리시아화칼륨 ($K_3[Fe(CN)_6]$)과 페로시아화칼륨 ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$)은 대정 화금에서 구입하였다.

단위 스택과 모듈 스택을 테스트하기 위한 해수 (전도도 ~ 48 mS/cm)는 30 g NaCl/L 농도의 용액을 제조하였으며, 담수 (전도도 ~ 0.18 mS/cm)는 수돗물을 사용하였다.

3.2. 실험 방법

3.2.1. 패턴형 이온교환막 제작

본 연구에서 사용한 세공충진 이온교환막은 전처리, 건조, 함침, 코팅, 광중합, 박리, 연마의 7단계로 구성되어 제조된다 [62]. 전처리는 수용액에서 계면활성제로 다공성 폴리에틸렌 (polyethylene, PE) 기판을 친수화하고, 전처리 과정에서 계면활성제가 다공성 기판의 표면에 물리적으로 흡착된다. 계면활성제를 물리적으로 흡착하는 동안 기판에 물이 함침된다. 기판에 흡착된 계면활성제의 손실을 방지하기 위해 열풍으로 직접 건조하였다. 다공성 기판에 단량체 전해질과 가교제를 세공에 함침 후 광중합을 위해 메탈 할라이드 램프 (metal-halide lamp)를 사용하였다. 다공성 기판으로부터 단량체 전해질과 가교제가 누출되는 것을 방지하기 위해 전해액이 함침된 기판을 광중합 전에 2장의 PET (polyethylene terephthalate) 필름으로 코팅하였다. 광중합 후, 점착물과 샌드위치 필름의 접촉 하에서 중합된 이온교환막으로부터 PET를 박리하여 표면 연마를 수행하였다.

CEM용 광경화성 용액을 제조하기 위해 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic

acid (AMPS)와 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt solution (50 wt % in water, AMPS-Na)를 음이온성 단량체 전해질로 사용하였고, piperazine diacrylamide (PDA)를 가교제로 사용하였다. 마찬가지로, AEM용 광경화성 용액을 제조하기 위해 (3-acrylamidopropyl)-trimethylammonium chloride (75 wt % in water, ATAC)를 양이온성 단량체 전해질로 사용하였고, piperazine diacrylamide (PDA)를 가교제로 사용하였다.

앞서 제작된 세공충진 이온교환막 표면에 패터닝을 하기 위해 컴퓨터로 제어되는 UV 프린터와 대기 플라즈마로 구성된 장치가 사용되었다. 이온교환막 표면과 패턴 구조 사이의 접착력을 강화하기 위해서는 표면 활성화가 필요하기 때문에 패터닝하기 전에 이온교환막 표면을 대기 플라즈마로 30초간 처리한 후 UV 경화를 2회 반복하여 비전도성 잉크로 물결형 구조를 패터닝하였다. Fig. 33는 실제 패턴 디자인 및 실제 생산 공정을 보여준다. 이온교환막 적층 과정에서 상부 패턴과 하부 패턴의 겹침을 최소화하기 위해 거울상 (mirror imaging)을 통해 R-형과 L-형으로 구분하였고, R-형과 L-형은 패턴이 입구측과 출구측에서 안내되는 방향을 나타낸다 [72]. 패턴 높이는 스페이서 높이와 동일한 100 μm 로 설정하였고, 패턴 높이는 패터닝 반복 횟수에 의해 제어가 가능하다.

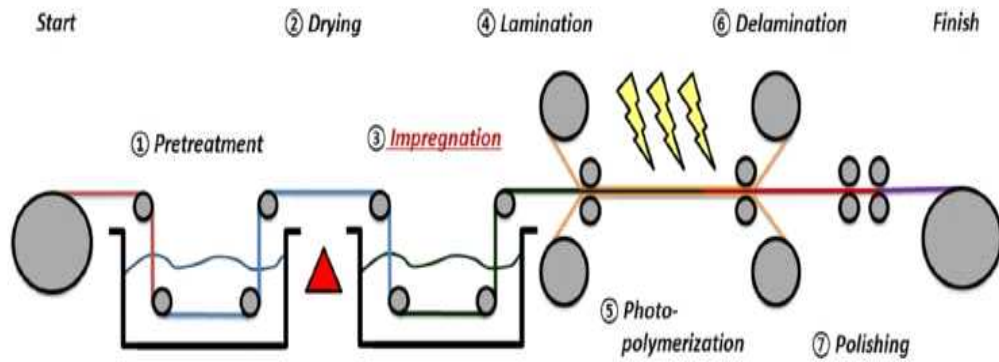


Fig. 32. Schematic representation of the proposed process for IEM fabrication [62]

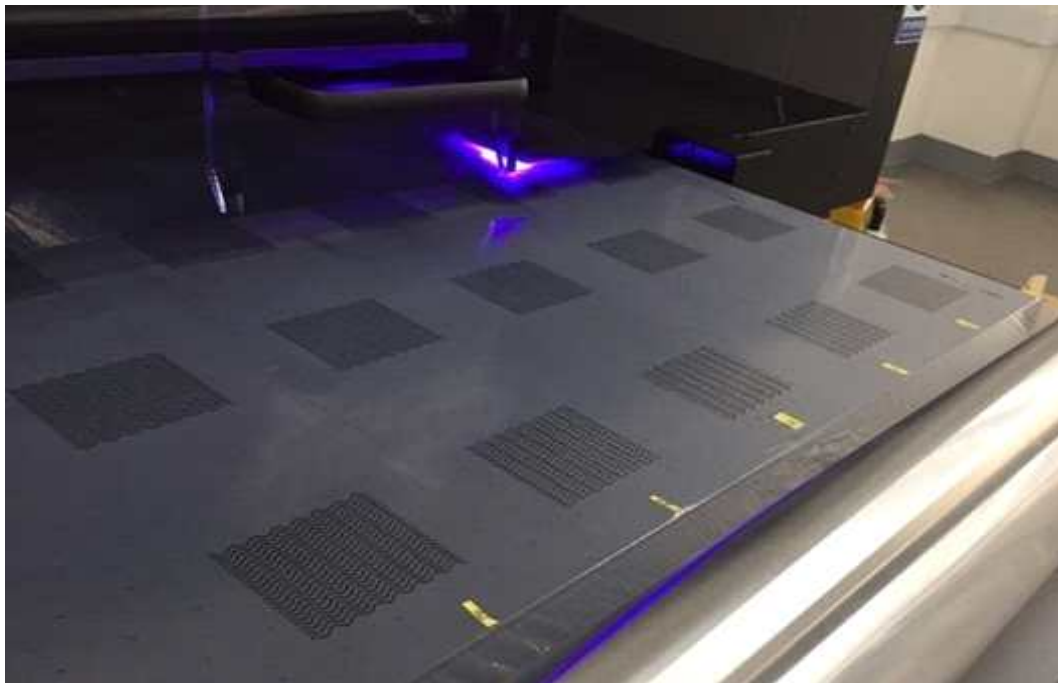


Fig. 33. Design of patterned ion exchange membrane

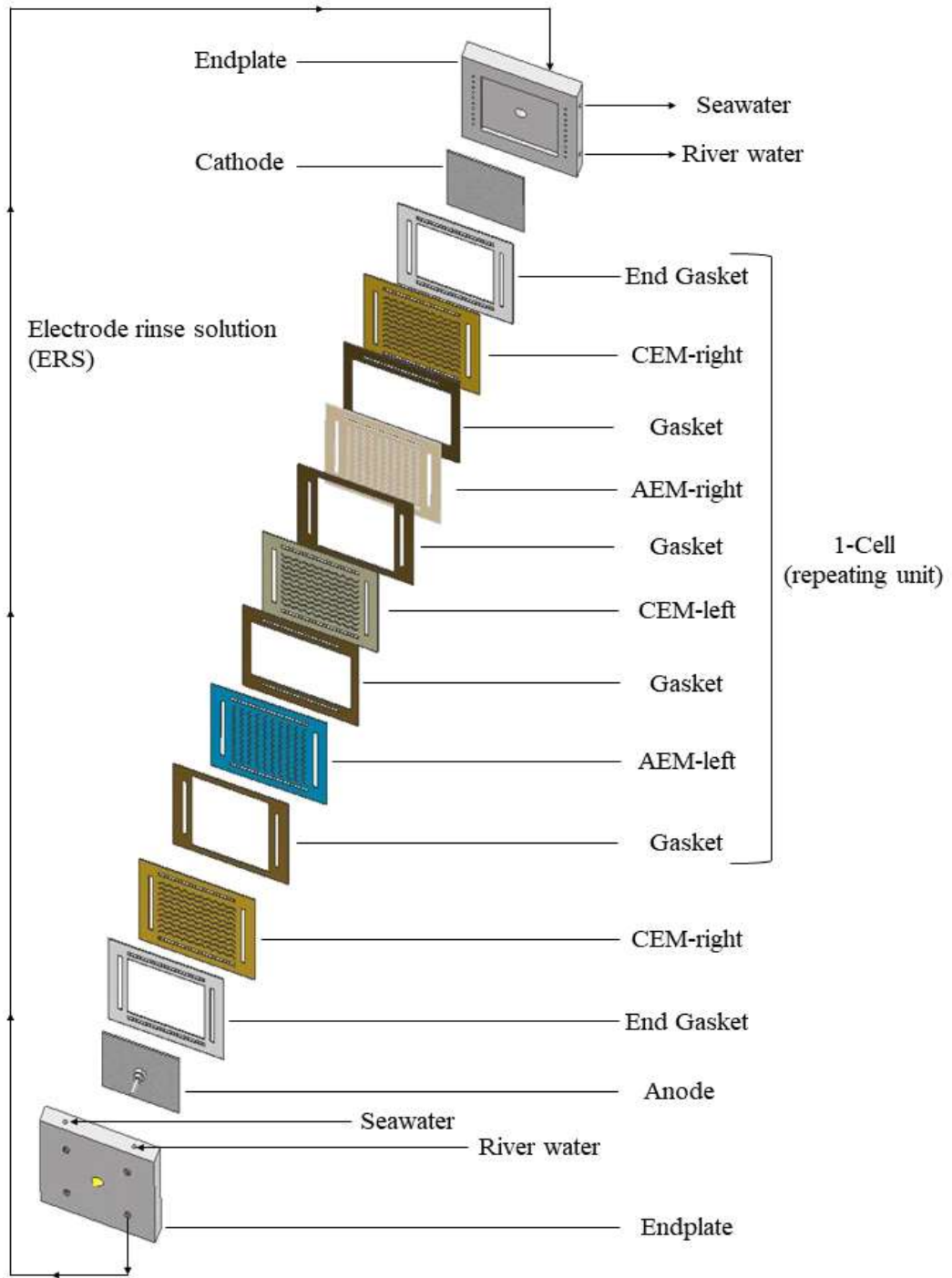


Fig. 34. Schematic of RED stack setup with patterned membranes

3.3. 스택 구성

3.3.1. 단위 스택

역전기투석 단위 스택은 적층된 셀 수에 따른 성능을 확인하고자 100셀과 200셀로 구성하였다. 각각의 셀 구성은 활성 멤브레인 영역이 10 cm x 10 cm인 단위 스택과 세공충진 이온교환막에 패턴화된 양이온 교환막 R-형 (CEM-R), 음이온 교환막 R-형 (AEM-R), 양이온 교환막 L-형 (CEM-L), 음이온 교환막 L-형 (AEM-L)으로 구성되고, 패턴형 이온교환막 사이에는 패턴의 높이와 동일한 두께인 100 μ m PTFE 가스켓은 (Alphaflon, South Korea) 양이온 및 음이온 교환막 사이의 접촉을 방지하기 위해 사용하였다. 양 끝의 전극은 티타늄 (Ti)에 백금 (Pt)을 도금한 메쉬 전극 (Wesco Electrode, South Korea)을 사용하였다. 스택으로 유입되는 용액은 유체의 흐름이 막을 가로질러 막표면에 평행하게 진행되기 때문에 축적되는 물질이 거의 없는 교차흐름 (cross-flow) 방식을 적용하였다. 또한, 2 x 2 모듈 스택을 구성하기 위해 단위 스택을 S1, S2, S3, S4로 구분하였다.

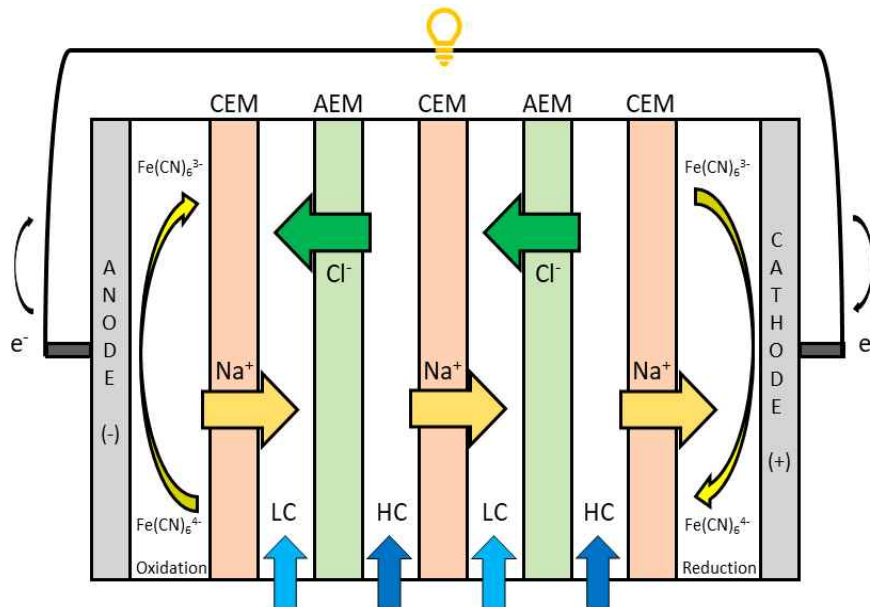


Fig. 35. Schematic illustration of the reverse electrodiolysis (RED)

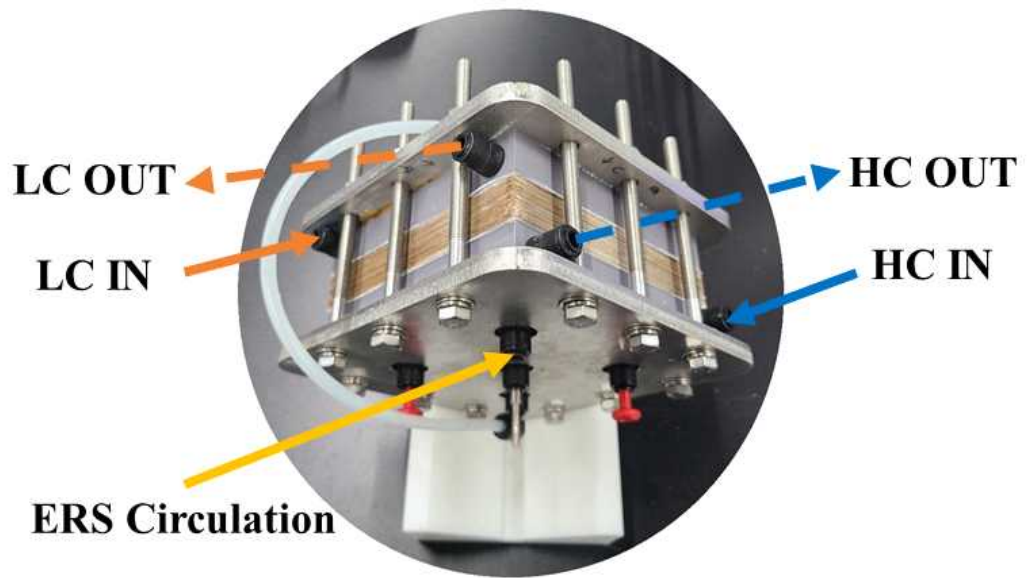


Fig. 36. Photograph of RED with 10 cm x 10 cm 100 cell unit stack

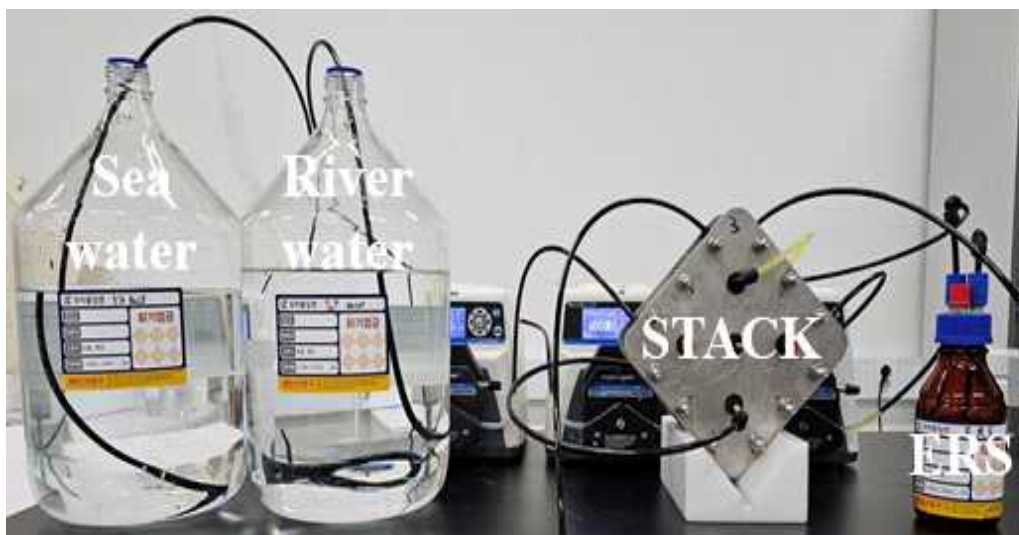


Fig. 37. Photograph of RED of unit stack at lab scale

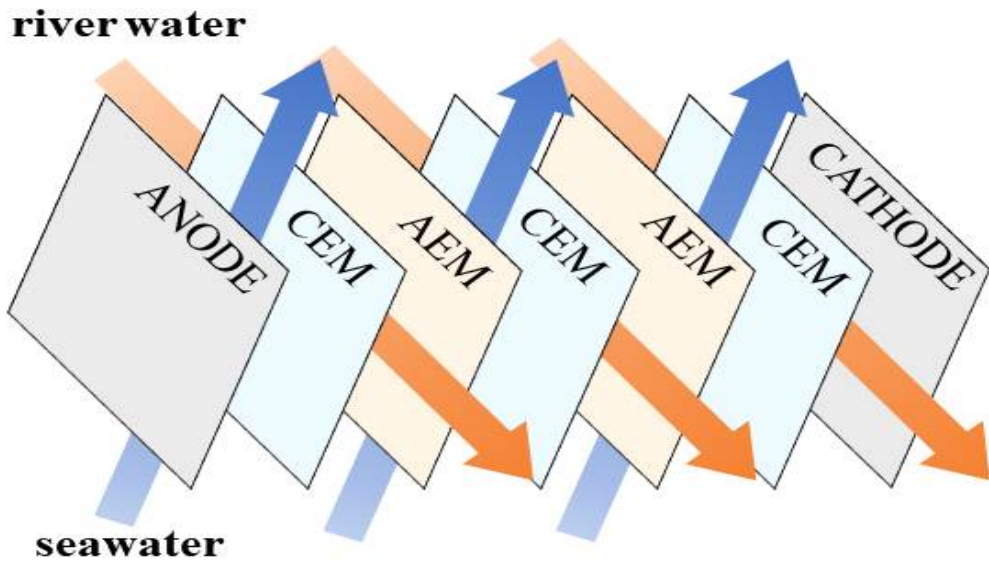


Fig. 38. Cross-flow in the RED. Blue arrows indicate the flow direction in the seawater compartments and orange arrows the direction in the river water compartments

3.3.2. 모듈 스택

역전기투석 모듈 스택의 경우, Fig 39에서 보듯이 10 cm x 10 cm 단위 스택을 모듈화하여 제작하였으며, 모듈 스택은 1 x 2, 1 x 3, 2 x 2 구성으로 배열하였다. Fig 43은 단위 스택을 연결한 2 x 2 모듈 스택 케이스를 제작하여 고정한 모습이다. 단위 스택이 각각 연결되었으므로 모듈 스택의 이온교환막 면적은 추가된 단위 스택 이온교환막 면적과 동일하다.

단위 스택을 모듈화한 역전기투석 모듈 스택 연결 방식은 모듈 구성에 따라 다르게 적용하였다. 1 x 2, 1 x 3 모듈 스택은 직렬과 병렬연결방식 (Fig. 40)으로, 2 x 2 모듈 스택은 직렬과 병렬연결방식뿐만 아니라 각각의 전극마다 연결하는 분할 연결방식 (Fig. 41)으로 실험하였다.

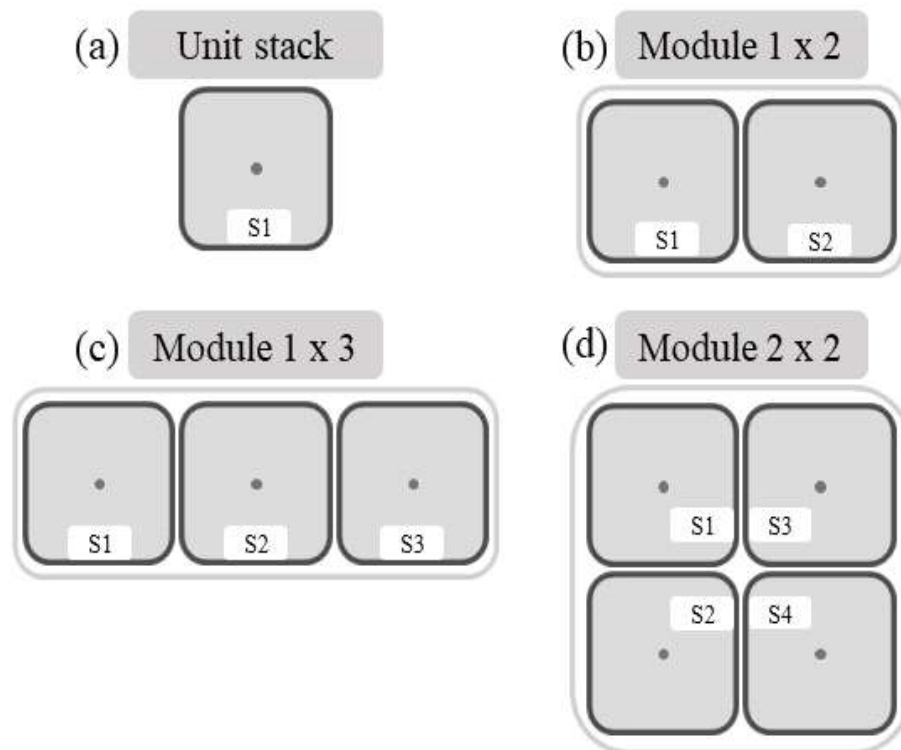


Fig. 39. Schematic representation of (a) a unit stack, (b), (c) and (d) 1 x 2, 1 x 3 and 2 x 2 RED module configuration, respectively

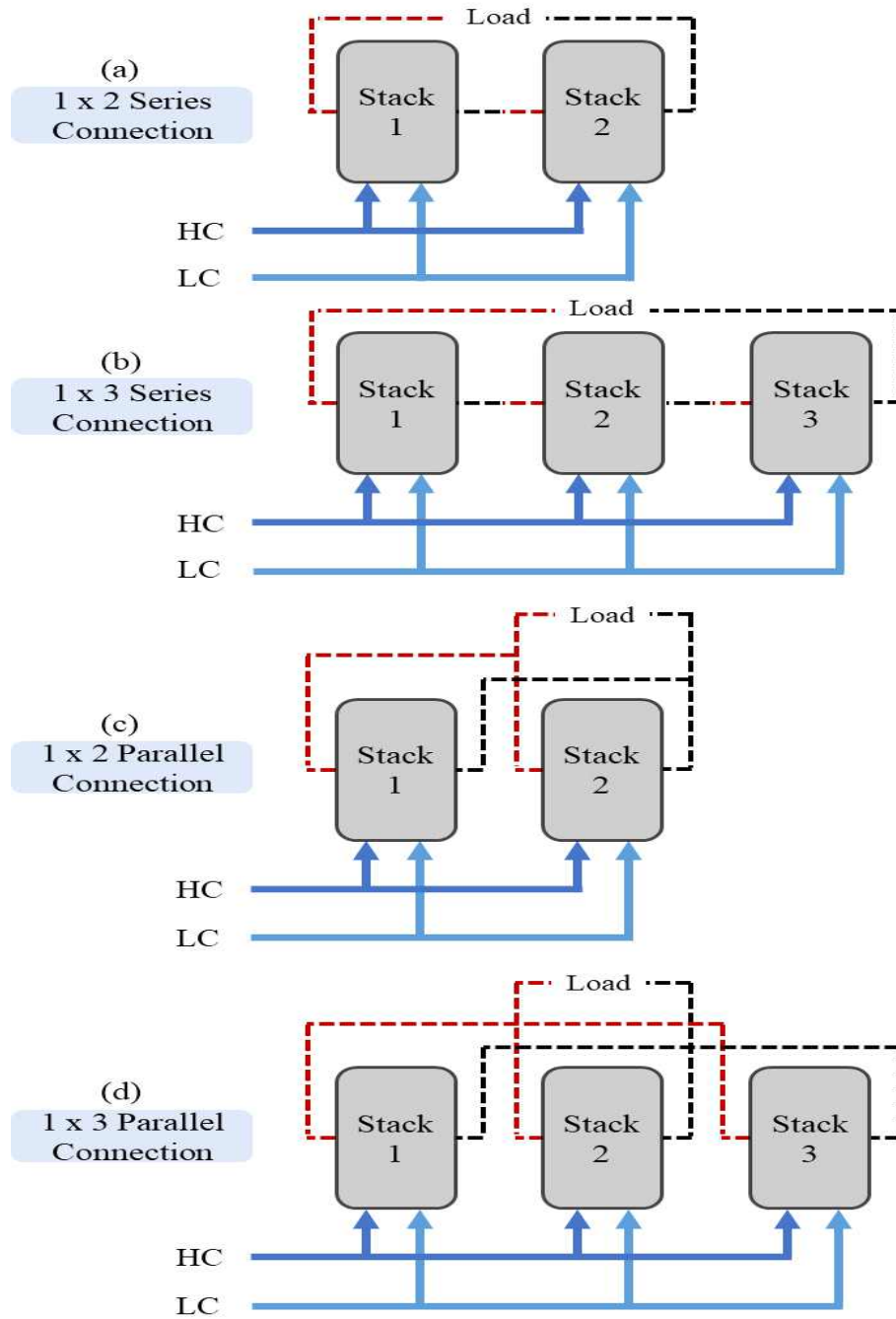


Fig. 40. Schematic diagram of the 1 x 2 and 1 x 3 RED modules are electrically connected in (a),(b) series and (c),(d) parallel, respectively

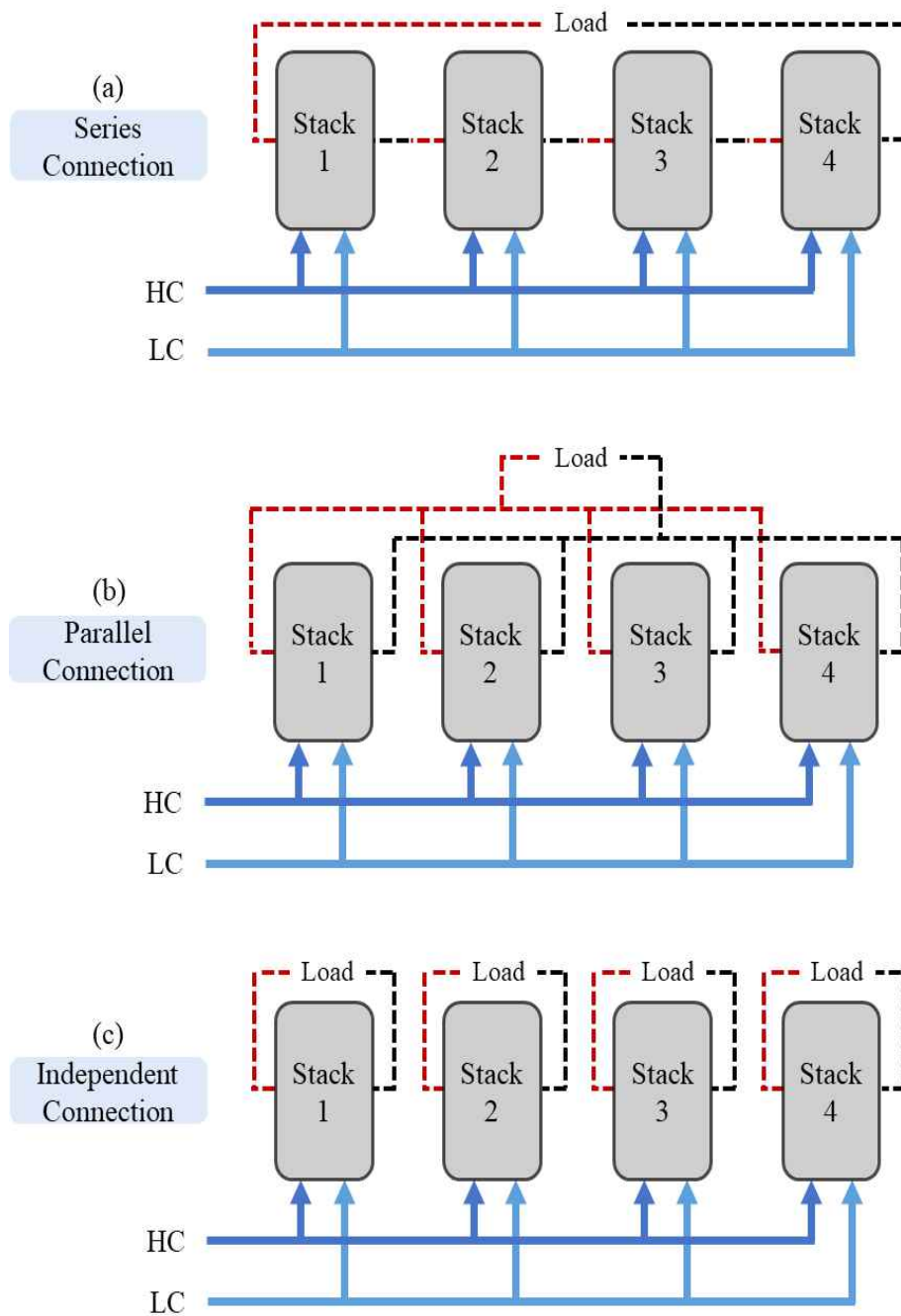


Fig. 41. Schematic diagram of the 2 x 2 RED modules are electrically connected in (a) series, (b) parallel and (c) independent, respectively



Fig. 42. Photograph of RED of (a) 1 x 2 and (b) 1 x 3 module stack at lab scale

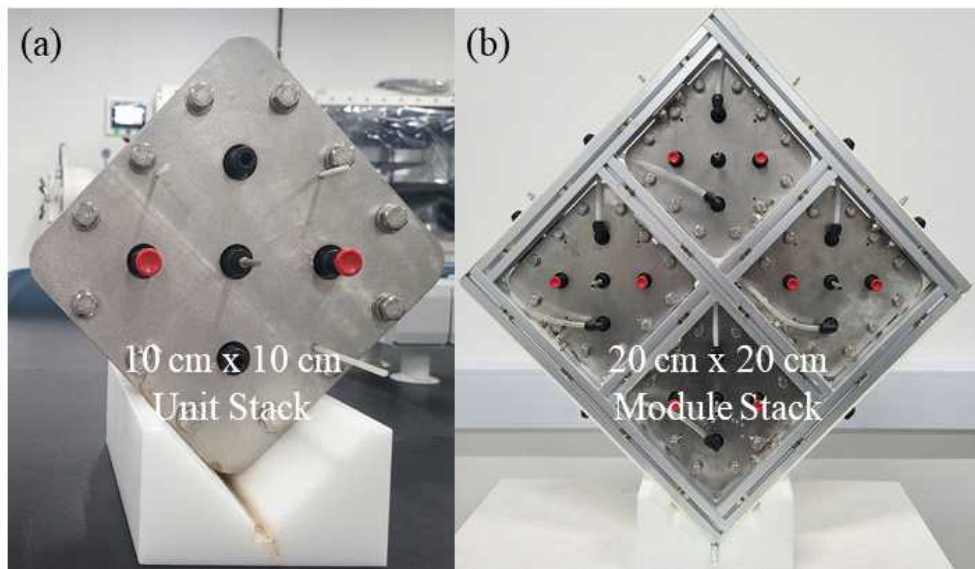


Fig. 43. Photograph of (a) 10 cm x 10 cm unit stack and (b) 20 cm x 20 cm module stack

3.4. 단위 스택 및 모듈 스택의 측정 방법

3.4.1. 실험 장치 구성

해수와 담수는 서로 다른 유량으로 연동 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S digital drive, USA)에 의해 역전기투석 스택에 유입하였다. 음극과 양극 사이를 재순환하는 전극용액은 페리시아화칼륨 (Potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$ 50 mM)과 페로시아화칼륨 (Potassium Ferrocyanide Trihydrate, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 50 mM)을 증류수에 용해시켜 제조하였고, 연동펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S digital drive, USA)를 사용하여 유입하였다.

역전기스택 모듈 스택 중 1 x 2 구성과 1 x 3 구성은 역전기투석 단위 스택과 동일한 연동 펌프를 사용하였다. 그러나 많은 유량이 필요한 2 x 2 구성의 경우에는 추가로 유량계 (RMC-143-SSV, Dwyer, USA)와 원심 펌프 (TS400, Walrus Pump, Taiwan)를 사용하였다.

3.4.2. 실험 조건

온도는 24 °C에서 측정하였으며, Table. 4에 나타낸 것과 같이 실험 조건을 설정하였다.

Table. 4. Specifications of unit and module stacks

Type	Unit stack				Module stack		
No. of cell pairs	20	50	100	200	100		
Configuration	1 x 1				1 x 2	1 x 3	2 x 2
Effective area of membrane (m ²)	0.6	1.0	2.0	4.0	4.0	6.0	8.0
Flow rate of HC and LC (mL/min)	both 30 60 100 200	both 100 200 300 400	both 100 200 300 400 500 600 700	both 200 400 600 800	both 100 150 200 250 300 350 400 450	both 100 200 300 400 500 600 700 800 900	HC 600 LC 300
Flow rate of ERS (mL/min)	100	100	100	100	100	100	100

3.4.3. 전기화학적 측정 방법

개방회로전압 (open circuit voltage, OCV)는 전류가 흐르지 않을 때 측정되는 전압을 나타낸다. 옴의 법칙 ($V=IR$)에 의거하여 저항이 무한대로 증가할수록 전류는 0에 근접하여 정확한 셀의 전압을 측정할 수 있다. I-V curve (current-voltage curve)는 전기적인 특성을 관찰하고자 할 때 가장 일반적으로 쓰이는 측정방법으로 전압 (V)에 따른 전류 (I)를 측정하는 방법이다.

단위 스택, 1 x 2와 1 x 3 모듈 스택은 potentiostat (SP-150, Biologic, France)을 사용하였고, 고정된 유량에서 스택에 전류가 흐르지 않는 OCV 상태로 5-10분간 측정한 후 I-V curve를 측정하였다.

2 x 2 모듈 스택은 DC electronic load (2380, Keithley, USA)을 사용하였고, 고정된 유량에서 OCV를 측정하였고, OCV의 절반 값을 취하여 전류와 전력을 측정하였다.

3.4.4. 이론적 계산식

아래에는 전기 에너지 생성에 영향을 미치는 주요 매개변수가 설명되어 있다.

개방회로전압 (open circuit voltage, OCV)은 시스템에서 얻을 수 있는 최대 전위이며, 일반적으로 전지를 통해 전류가 흐르지 않을 때 전기화학 전지의 단자 사이의 전압으로 정의된다. 하지만 역전기투석 내부에서 농도변화로 인해 내부 저항의 영향으로 실제 전위와 이론 전위는 차이가 있다. 이론 전위는 Nernst 방정식은 식 (6)과 같이 이온교환막을 가로지르는 농도차 (salinity gradient)에 의해 결정된다.

$$E_{OCV} = \frac{N_m \alpha RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{HC} C_{HC}}{\gamma_{LC} C_{LC}} \right) \quad (6)$$

스택 내부 저항이 식 (7)에 따라 외부 저항과 동일할 때 가장 높은 전력을 얻고, 전력밀도가 최대 ($R_i = R_u$)일 때, 이론적으로 전력 효율은 50%이다. 더 낮은 전력 밀도 ($R_i < R_u$)에서 더 높은 효율을 달성할 수 있다. 단위 멤브레인 면적당 전력 출력인 전력밀도는 식 (9)에서 계산하였다.

$$P_{gross} = VI = \frac{V_p^2}{R_u} = \frac{(OCV/2)^2}{R_i} = \frac{OCV^2}{4R_i} \quad (7)$$

$$R_i = R_{ohmic} + R_{non-ohmic} = R_{ohmic} + R_{\Delta C} + R_{BL} \quad (8)$$

$$P_{gross,d} = \frac{P_{gross}}{A_m} \quad (9)$$

순 전력은 식 (10)에 따라 역전기투석 스택에서 생성되는 전력에서 역전기투석 스택의 펌핑에 의해 발생하는 전력 손실인 식 (12)를 빼야한다. 순 전력밀도는 식 (11)과 같이 계산하였다. 스택을 통해 공급 용액을 유입하기 위해서는 에너지 소비

가 필요하며, 이는 공급 용액의 입구와 출구에 대한 압력 강하에 따라 달라지는 순 전력을 줄일 수 있다.

$$P_{net} = P_{gross} - P_{pump} \quad (10)$$

$$P_{net,d} = \frac{P_{gross} - P_{pump}}{A_m} \quad (11)$$

$$P_{pump} = \Delta P_{HC}Q_{HC} + \Delta P_{LC}Q_{LC} \quad (12)$$

에너지효율은 식 (14)에 따라 농도가 다른 두 용액에서 얻을 수 있는 깁스 자유 에너지 방정식을 계산하였고, 역전기투석 스택에서 생성되는 전력을 고려하였으며 식 (13)과 같이 계산하였다.

$$\eta_{gross} = \frac{P_{gross}}{P_{\Delta G_{mix}}} \times 100 \quad (13)$$

$$P_{\Delta G_{mix}} = 2RT \left(Q_{HC}C_{HC} \ln \frac{C_{HC}}{C_M} + Q_{LC}C_{LC} \ln \frac{C_{LC}}{C_M} \right) \quad (14)$$

$$C_M = \frac{Q_{HC}C_{HC} + Q_{LC}C_{LC}}{Q_{HC} + Q_{LC}} \quad (15)$$

비에너지는 물 소비량 측면에서 역전기투석 스택의 성능을 평가하는데 유용한 지표이며 식 (16)을 사용하여 추정한다. 비에너지는 단위 질량당 에너지로 정의된다. 해수는 무한한 양을 가지고 있는 반면, 담수는 제한된 양을 가지고 있기 때문에 담수의 사용에 대한 정의가 필요하다.

$$net\ specific\ energy = \frac{P_{net}}{Q_{LC}} \quad (16)$$

NOMENCLATURE

A_m	total membrane area (m^2)
C	concentration (mol/m^3)
E_{OCV}	electromotive force (V)
F	Faraday constant ($96,485C/mol$)
I	electrical current (A)
N_m	number of cell pairs
T	absolute temperature (Kelvin, K) (measured at room temperature $24\text{ }^\circ\text{C}$)
V	electrical potential (V)
V_p	voltages under peak power conditions (V)
z	charge valence of ionic species (=1, assuming a 1:1 binary solution is used, such as NaCl)
P_{gross}	gross power (W)
$P_{gross,d}$	gross power density (W/m^2)
P_{net}	net power (W)
P_{pump}	power loss in pump (W)
$P_{\Delta G_{mix}}$	Gibbs free energy (W)
ΔP	pressure drop (Pa)
Q	flow rate (m^3/s)
R_i	electrical resistance of RED stack (Ω)
R_u	electrical resistance of external load (Ω)
R_{ohmic}	ohmic resistance (Ω)
$R_{non-ohmic}$	non-ohmic resistance (Ω)
$R_{\Delta C}$	bulk layer resistance based on concentration variations (Ω)
R_{BL}	boundary layer resistance (Ω)
R	gas constant ($8.314J/mol \cdot K$)
α	permselectivity (Assumed to be 1 for this study)
γ	activity coefficient (Assumed to be 1 for this study)
η_{gross}	gross energy efficiency (%)

SUBSCRIPT

ERS	electrode rinse solution
HC	high concentration
LC	low concentration
M	equilibrium concentration

IV. 실험 결과 및 고찰

셀 수가 다른 조건에서 선속도가 전력에 미치는 영향을 조사하고 역전기투석 스택의 셀 수가 다른 것을 고려하여 스택의 전력을 단위 면적당 얻을 수 있는 계산식을 적용하여 전력밀도로 계산하였다. 선속도는 이온교환막의 단위 면적에 접촉하는 유체의 표면 속도를 말하며, 셀 수에 따라 선속도를 유지시킨다는 것은 역전기투석 스택에서 이온교환막과 유체 사이의 조건이 동일함을 의미한다. 또한, 전력밀도는 스택의 크기에 상관없이 모든 성능지표를 동일하게 비교할 때 사용하고, 선속도는 크기는 다르지만 조건은 동일한 스택을 평가할 때 비교하기에 완벽한 지표이다.

4.1. 단위 스택 성능 평가

역전기투석 공정에 사용된 패턴형 이온교환막에 대한 대표적인 연구는 Table. 5에 정리하였다. 본 연구에서는 30셀, 50셀, 100셀, 200셀로 단위 스택을 구성하여 성능을 확인하고자 하였다.

4.1.1. 셀 수에 따른 OCV

셀 수가 다른 조건에서 공급 용액의 비율이 일정할 때 선속도의 증가를 기반으로 OCV를 측정하였다. 식 (6)에 따르면 OCV는 셀 수가 증가할수록 그에 상응하여 증가하여야 한다. 20셀, 50셀, 100셀까지는 셀 수가 증가함에 따라 OCV도 증가하지만, 200셀의 경우에는 100셀의 OCV가 더 높게 측정되었다. 각 스택에 동일한 선속도인 0.33 cm/s에서 100셀이 6.64 V로 가장 높은 OCV를 나타내었고, 20셀, 50셀, 200셀은 각각 2.15, 2.94, 3.81 V를 나타내었다. 이는 셀 내 농도의 영향으로 설명할 수 있다. 실제로 셀 수가 증가함에 따라 담수 채널에서의 농도가 증가한다.

100셀과 200셀의 배출되는 유출수의 농도를 전기전도도 기준으로 분석하였고 일

반적으로 유량이 증가할수록 해수 유출수의 전기전도도는 감소하는 경향을 보이고, 농도 구획에서 저농도 구획으로의 이온 확산으로 인해 역전기투석 스택을 통해 공급 용액이 통과함으로써 염분비가 감소함을 보인다. 이온 확산은 높은 염분비와 100%보다 낮은 이상적인 막 선택투과성 때문에 발생한다. 이는 co-ion이 counter-ion과 함께 이온교환막을 통과할 수 있게 하고 염분비와 OCV를 감소시킨다. 이와 관련하여 공급 유량을 높이면 공급 용액이 역전기투석 스택을 통과하는 체류시간이 짧아지기 때문에 염분비는 이온 확산의 영향을 덜 받아 높은 농도차를 유지하기 때문에 OCV가 증가한다. 하지만 저유량에서는 스택 내에서의 체류시간이 증가하여 해수에서 담수 채널로의 원활한 이온 이동으로 인해 OCV에 미치는 영향이 더욱 증가한다.

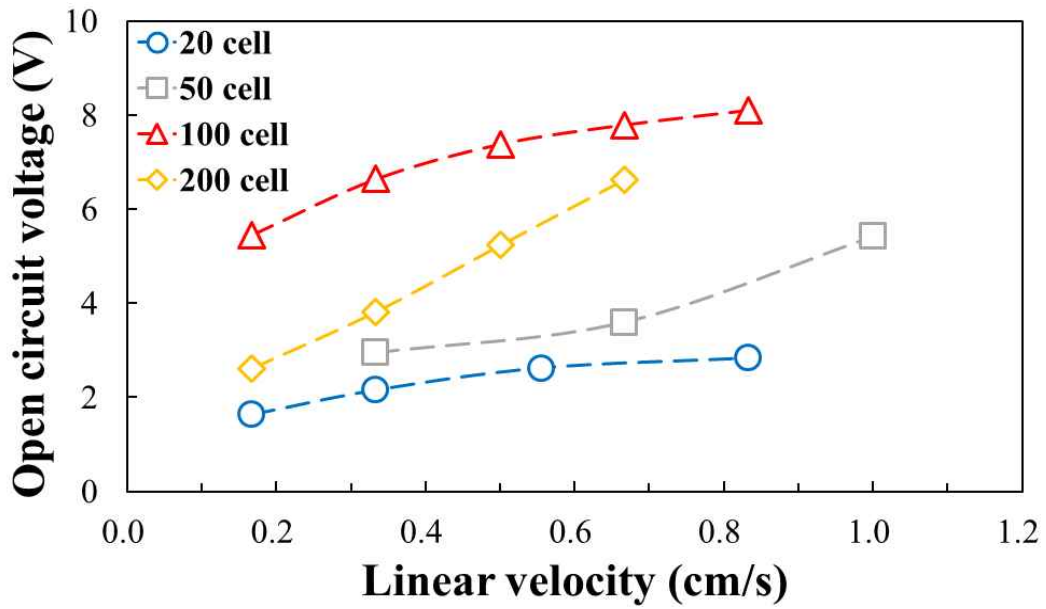


Fig. 44. Open circuit voltage of cell pairs as function of linear velocity

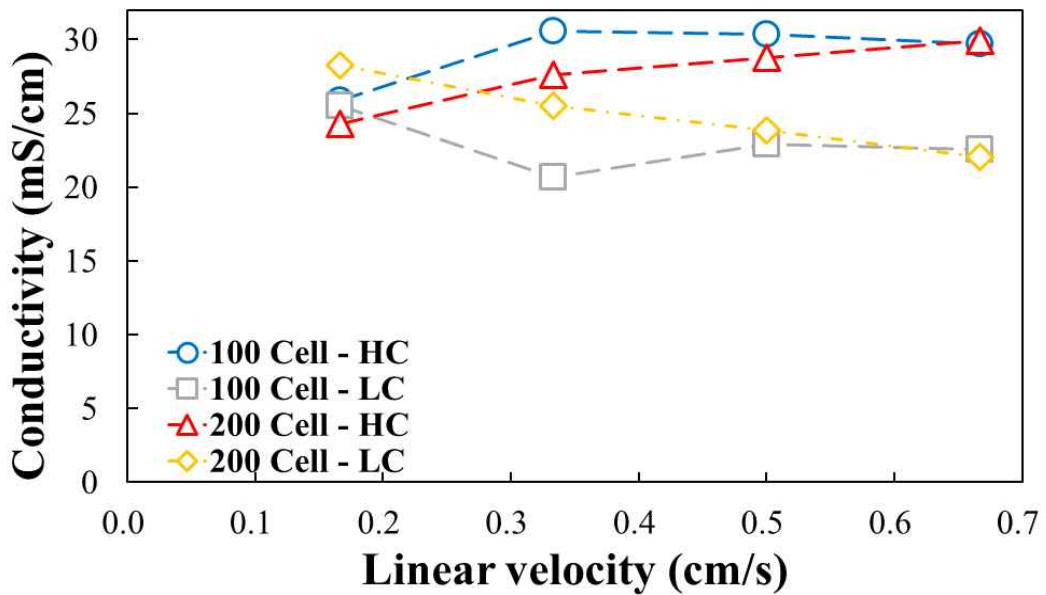


Fig. 45. Conductivity of HC and LC in cell pairs as function of linear velocity

4.1.2. 셀 수에 따른 전력

Fig. 46은 해수와 담수의 선속도를 증가시켜 얻은 역전기투석 스택의 전력을 보여준다. 각 스택에 동일한 선속도인 0.33 cm/s에서 100셀이 0.60 W로 가장 높은 전력밀도를 나타내었고 20셀, 50셀, 200셀은 각각 0.15, 0.11, 0.11 W를 나타내었다. 선속도가 증가함에 따라 100셀이 가장 높은 전력밀도를 유지하였다. 또한, 선속도가 증가함에 따라 20셀이 가장 낮은 전력밀도를 나타내었고 50셀과 200셀은 유사한 값을 보인다. 선속도를 증가시키면 이온 분포의 증가로 인해 역전기투석 출력에 큰 영향을 미쳐 염분비가 일정하게 유지되고 농도 분극이 감소할 수 있다. 그로 인해 모든 단위 스택은 최대 선속도에서 최대 전력밀도를 나타내었다.

더 많은 셀을 적층한 역전기투석 스택은 공급 용액이 유입되는 구간에서 스택 전체에 동일한 선속도를 유지하기 위해서는 더 많은 유량을 필요로 하므로 적은 셀을 적층한 스택에 비해 농도 분극이 감소할 수 있다. 공급 유량의 증가는 셀 내부 유체의 체류시간을 감소시키기 때문에 셀 내부의 경계층에서의 농도변화와 용액 농도의 농도변화에 따른 저항을 감소시키는 효과가 있다 [78]. 또한, 해수 유량의 증가는 스택 내부에 공급되는 이온량의 증가를 나타내기 때문에 전력밀도가 증가하는데 영향을 미친다.

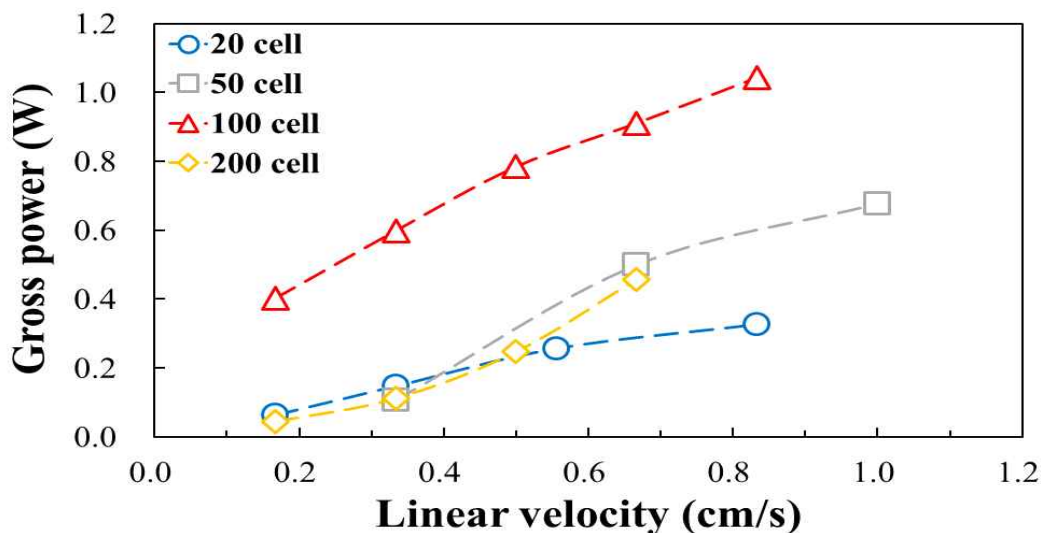


Fig. 46. Gross power of cell pairs as function of linear velocity

Table. 5. Comparing for patterned membranes used in previous studies

Pattern membrane assembled	Cell pairs	Pattern thickness (μm)	Effective Area (cm^2)	Gross power density (W/m^2)	Net power density (W/m^2)	Ref.	Year
CEM : Ridge AEM : Ridge	5	230-245	10 x 10	0.80 (Approximately)	0.50 (Approximately)	[69]	2011
CEM : Flat AEM : Ridge	2	100	10 x 10	1.10 (Approximately)	0.25 (Approximately)	[70]	2014
CEM : Flat AEM : Wave	2	100	10 x 10	1.3	0.35 (Approximately)	[70]	2014
CEM : Flat AEM : Pillar	2	100	10 x 10	1.3	0.62	[70]	2014
CEM : Flat AEM : Chevron	5	260	10 x 10	0.68 (Approximately)	0.48	[71]	2017
CEM : Chevron AEM : Flat	5	260	10 x 10	0.63 (Approximately)	0.50	[71]	2017
CEM : Profiled AEM : Flat	50	145-155	10 x 10	1.25 (Approximately)	0.95 (Approximately)	[79]	2018
CEM : Wave AEM : Wave	10	100	5 x 5	1.39	0.90	[72]	2021

4.2. 모듈을 구성하는 단위 스택 성능 평가

단위 스택에서 셀 수가 다른 조건에서 선속도가 OCV와 전력에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 100셀의 성능이 우수함을 확인하였다. 따라서 우수한 성능을 보인 100셀의 단위 스택을 모듈 스택으로 구성하고자 하였다. 모듈 스택의 에너지 생성 가능성을 확인하기 위해 각 단위 스택의 성능을 비교 및 평가하였다. 단위 스택은 S1, S2, S3, S4로 구분하였다.

4.2.1. 단위 스택에 따른 OCV 및 저항

모든 단위 스택은 선속도가 증가함에 따라 OCV도 증가한다. 가장 낮은 선속도에서는 해수에서 담수 채널로의 원활한 이온 수송으로 인해 OCV에 미치는 영향이 더욱 증가한다.

S1은 S2, S3, S4보다 상당히 높은 OCV가 측정되었다. S1의 OCV는 가장 낮은 선속도 (0.17 cm/s)에서 5.45 V이고, 가장 높은 선속도 (1.17 cm/s)에서 최대 측정값인 8.81 V로 증가하여 61.7%의 증가율을 보였다.

S2, S3, S4는 S1에 비해 전반적으로 낮은 OCV를 보여 0.17-0.67 cm/s 범위에서 상당한 차이가 있지만, 0.83-1.17 cm/s 범위에서의 가장 높은 선속도 (1.17 cm/s)에서 각각 7.70 V, 7.41 V, 8.43 V로 OCV 차이가 줄어들었다. 이는 높은 선속도에서 각각의 단위 스택에서 얻을 수 있는 최대 전위는 크게 차이나지 않는 것을 나타낸다.

역전기투석 스택에서 멤브레인 전체 저항은 선속도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 측정되었으며, 이는 용액의 농도변화에 따른 저항 및 경계층 저항과 같은 비옴 (non-ohmic) 저항의 급격한 감소에 기인한다. 그러나 S1과 S4의 경우 선속도가 증가할수록 계속 증가하는 경향을 보였으며, 이는 농도 분극을 통한 비옴 저항의 감소가 충분하지 않다는 것과 일치한다.

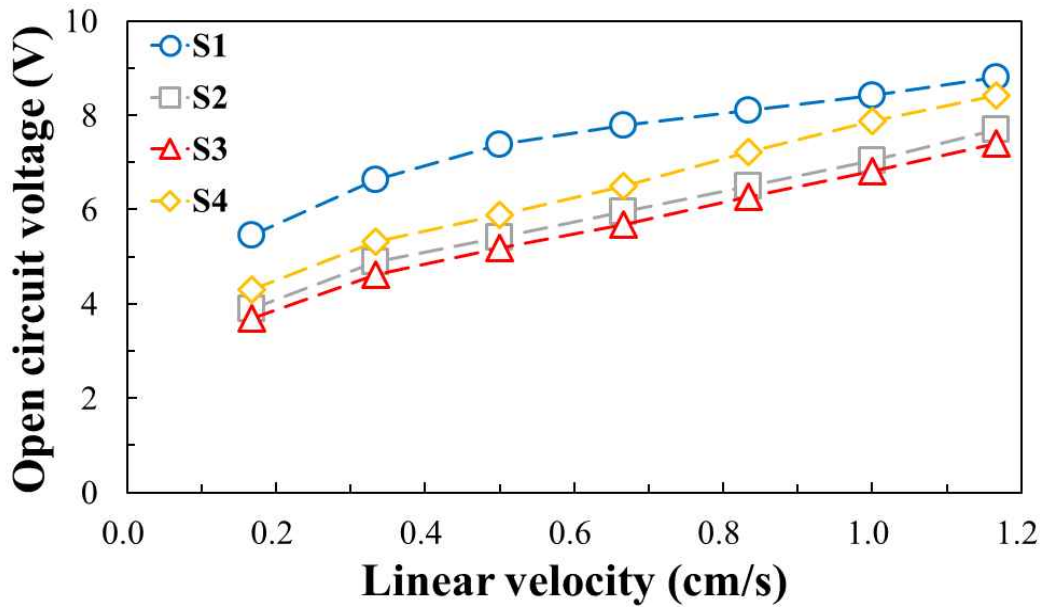


Fig. 47. Open circuit voltage of unit stacks as function of linear velocity

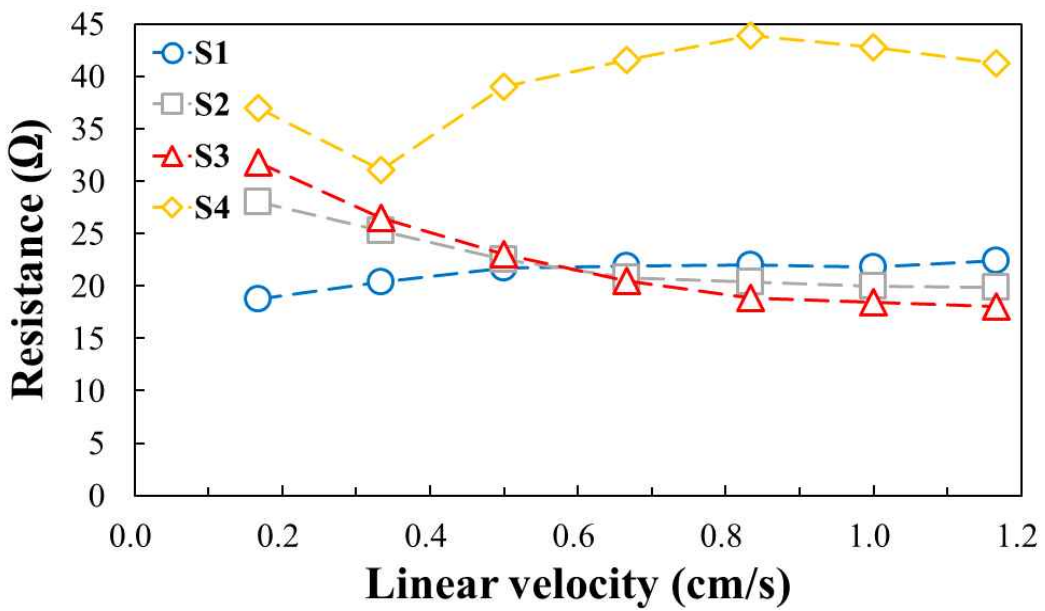


Fig. 48. Resistance of unit stacks as function of linear velocity

4.2.2. 단위 스택에 따른 전력

단위 스택의 전력은 OCV의 결과와 마찬가지로 S1에서 가장 높은 전력이 측정되었으며 선속도가 증가할수록 S2, S3, S4 순으로 높은 전력을 나타내었다.

가장 낮은 선속도 0.17 cm/s에서 S1의 최대 전력은 0.40 W로 동일한 선속도에서 가장 낮은 전력을 나타내는 S3의 0.10 W보다 상당히 높다. 또한 S2와 S4의 전력은 각각 0.13 W와 0.16 W이다. 0.50 cm/s에서 S1의 전력은 0.78 W로 높게 유지되었으나, S2는 0.30 W로 S3와 S4에 비해 약간 증가한다.

그러나 선속도가 증가할수록 전력의 경향성은 OCV와 유사하지 않았다. 또한 선속도가 증가할수록 S1와 S2, S3, S4의 OCV의 차이는 감소하지만, 0.5 cm/s 이후에는 선속도가 증가함에도 전력의 차이는 줄어들지 않고 전력 차이의 간격이 거의 유지되고 있다.

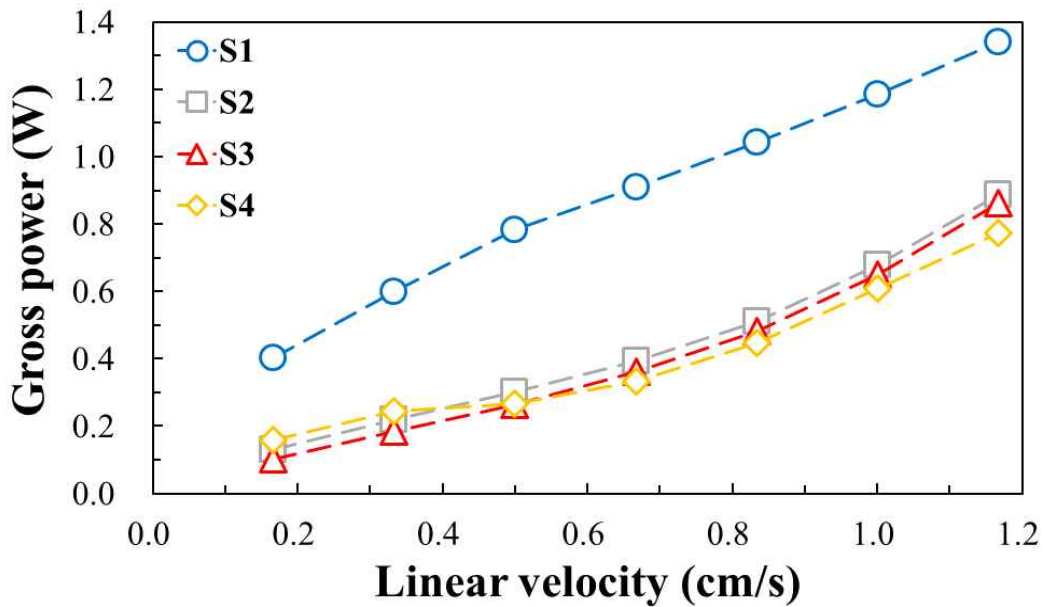


Fig. 49. Gross power of unit stacks as function of linear velocity

모든 단위 스택은 선속도에 관계없이 압력 강하는 거의 동일하며 스택에서 발생하는 압력에 의한 전력 손실은 크게 영향을 미치지 않음이 판단된다. 그럼에도 불구하고 단위 스택이 생성하는 전력으로 인해 그만큼의 성능 차이로 이어졌다.

역전기투석 스택은 특정 선속도에서 최대 순 전력을 가지는 선속도에 대한 의존성을 보여준다. S1은 0.5 cm/s에서 0.71 W의 최대 순 전력을 나타냈고, S2와 S3도 0.5 cm/s에서 각각 0.22 W와 0.17 W를 나타냈다. S4의 경우에만 0.33 cm/s에서 0.22 W를 나타냈다. 모든 단위 스택은 특정 선속도에서 최대 순 전력에 도달한 후 감소를 보인다. 그 중에서도 S2, S3, S4는 어느 정도의 선속도에 도달하면 음의 순 전력을 보인다. 그러나 S1을 제외한 S2, S3, S4의 성능 범위는 크게 다르지 않았기 때문에 모듈 스택을 제작하여 평가하였다.

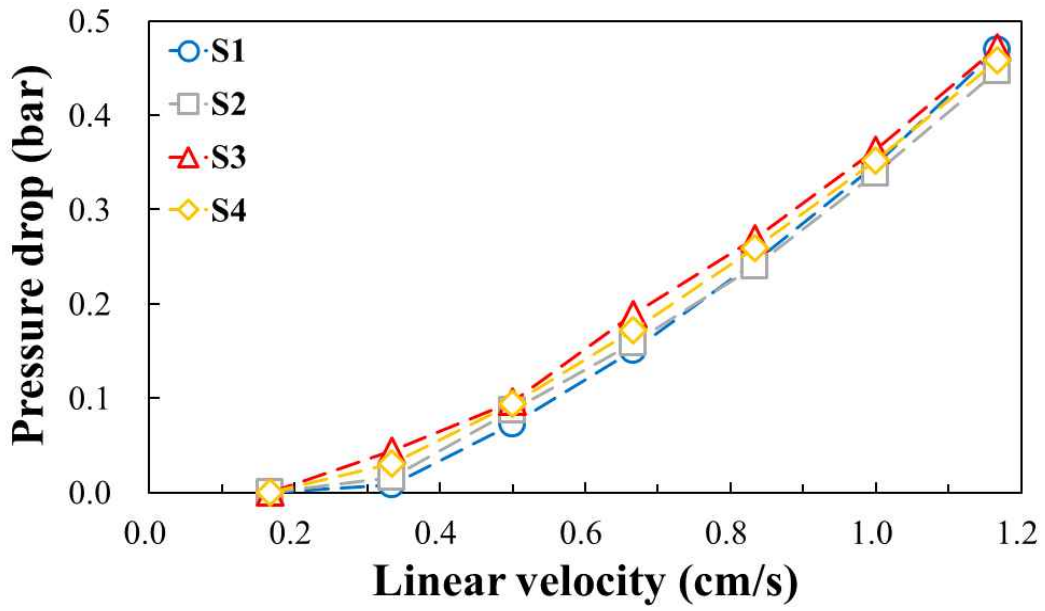


Fig. 50. Pressure drop of LC in unit stacks as function of linear velocity

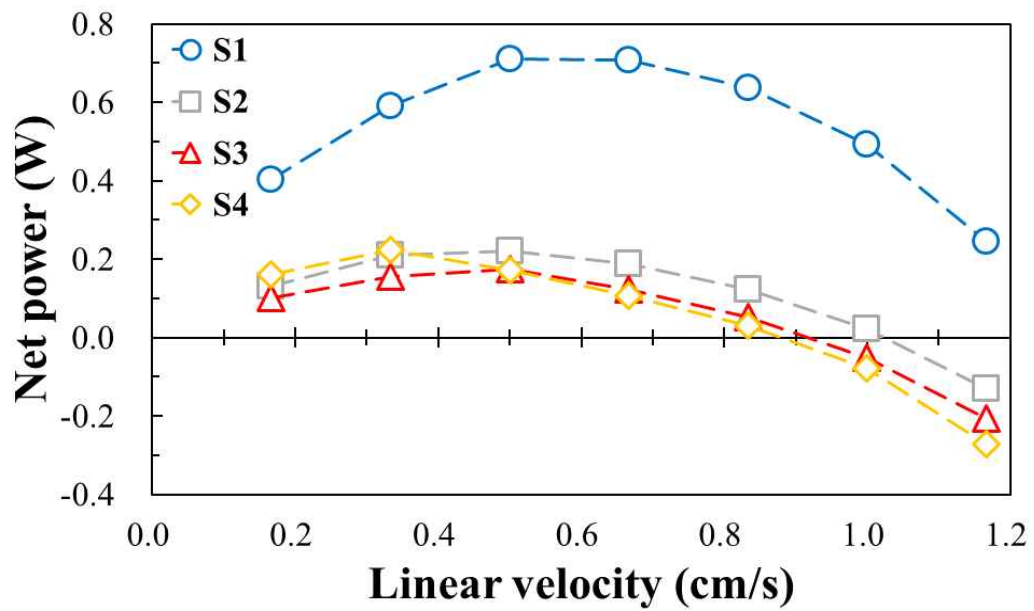


Fig. 51. Net power of unit stacks as function of linear velocity

4.3. 모듈 스택 성능 평가

역전기투석 모듈은 전기적으로 각각 직렬, 병렬 방식으로 연결하였다. 해수와 담수를 동일한 비율로 선속도의 증가를 통해 비교한 1 x 2, 1 x 3 모듈 구성을 조사하였다. 따라서 역전기투석 모듈 스택 구성과 선속도에 따른 에너지 생성 가능성을 확인하기 위해 비교 실험을 진행하였다.

4.3.1. 1 x 2 & 1 x 3 모듈 스택

선속도는 역전기투석 모듈 스택을 구성하는 각 단위 스택으로 유입되는 유량으로 측정되었으며 선속도는 범위는 1 x 2 스택에서 0.17-0.75 cm/s까지, 1 x 3 스택에서 0.17-1.5 cm/s까지 조사되었다. 1 x 2 스택의 전력밀도는 0.17 cm/s에서 직렬연결과 병렬연결은 각각 0.24 W/m²과 0.22 W/m²이다. 선속도가 증가할수록 전력밀도도 증가하며, 0.42 cm/s의 직렬연결 (0.54 W/m²)과 병렬연결 (0.52 W/m²)의 전력밀도도 유사한 값을 보인다. 낮은 선속도에서 직렬연결과 병렬연결 사이의 전력밀도는 약 0.01-0.02 W/m² 정도 차이가 난다. 반면, 0.5 cm/s에서는 전력밀도가 직렬연결 0.67 W/m², 병렬연결 0.61 W/m²으로 차이가 있음을 확인할 수 있다. 이후에도 선속도가 증가함에 따라 병렬연결보다 직렬연결의 전력밀도가 약간 더 높다, 또한 최대 선속도 0.75 cm/s에서 직렬연결 0.85 W/m²과 병렬연결 0.81 W/m²으로 가장 높은 전력밀도를 보인다.

1 x 3 스택의 전력밀도는 0.17 cm/s에서 직렬연결과 병렬연결은 각각 0.02 W/m²과 0.03 W/m²이다. 0.33-0.5 cm/s에서 병렬연결이 약간 높아지는 것을 확인하였으나, 그 이후의 선속도에서는 확실하게 직렬연결이 병렬연결보다 높으며 선속도가 증가함에 따라 직렬연결과 병렬연결의 전력밀도가 더욱 차이가 난다. 직렬연결과 병렬연결을 각각 0.5, 1.0, 1.5 cm/s의 선속도로 비교하면 직렬연결의 경우 0.07, 0.22, 0.38 W/m², 병렬연결의 경우 0.08, 0.16, 0.29 W/m²의 전력밀도를 나타낸다. 전력밀도는 병렬연결의 경우 선속도에 비례하여 증가하지만 직렬연결의 경우 선속도가 0.5 cm/s에서 1.0 cm/s로 증가할 때 전력밀도가 급격히 증가

하며 그 이후로는 직렬연결보다 향상된 전력밀도를 나타낸다.

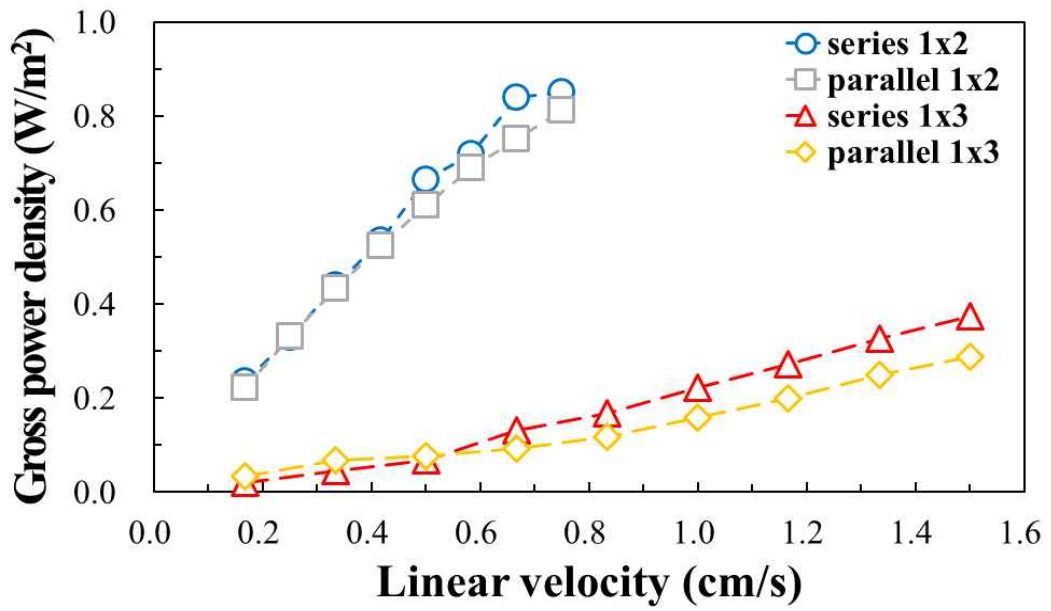


Fig. 52. Gross power density of 1 x 2 and 1 x 3 module stacks

1 x 2와 1 x 3 스택의 압력 강하는 0.17-0.5 cm/s에서는 거의 동일하고, 0.5 cm/s에서 0.24-0.25 kgf/cm²가 측정되었다. 이후 선속도에서 비교했을 때 1 x 2 스택의 직렬, 병렬연결이 더 높은 것을 확인할 수 있었으며, 선속도가 증가할수록 1 x 2 스택의 압력 강하가 1 x 3 스택보다 더 높을 것으로 예측할 수 있다. 1 x 2 스택에서 직렬, 병렬연결의 최대 순 전력밀도는 0.5 cm/s의 동일한 선속도에서 각각 0.53 W/m²과 0.47 W/m²이다. 그러나 1 x 3 스택의 경우 직렬연결의 최대 순 전력밀도는 0.67 cm/s에서 0.06 W/m²이고, 병렬연결은 0.33 cm/s에서 0.06 W/m²이다. 1 x 2 스택에 비해 1 x 3 스택의 순 전력밀도가 낮은 이유는 1 x 3 역전기투석 모듈 스택에서 생성되는 전력에 비해 전력 손실의 기여도가 더 크기 때문이다. 직렬연결은 1.17 cm/s에서 0.04 W/m²의 순 전력밀도를 나타내는 반면, 병렬연결은 0.83 cm/s의 선속도에서 -0.02 W/m²의 순 전력밀도를 나타낸다. 지속적인 유량 증가는 체류 시간 감소로 인한 이온 수송 감소로 이어지기 때문에 역전기투석 효율 측면에서 사용하는 셀의 크기에 맞는 적절한 유량을 선택하는 것이 중요하다.

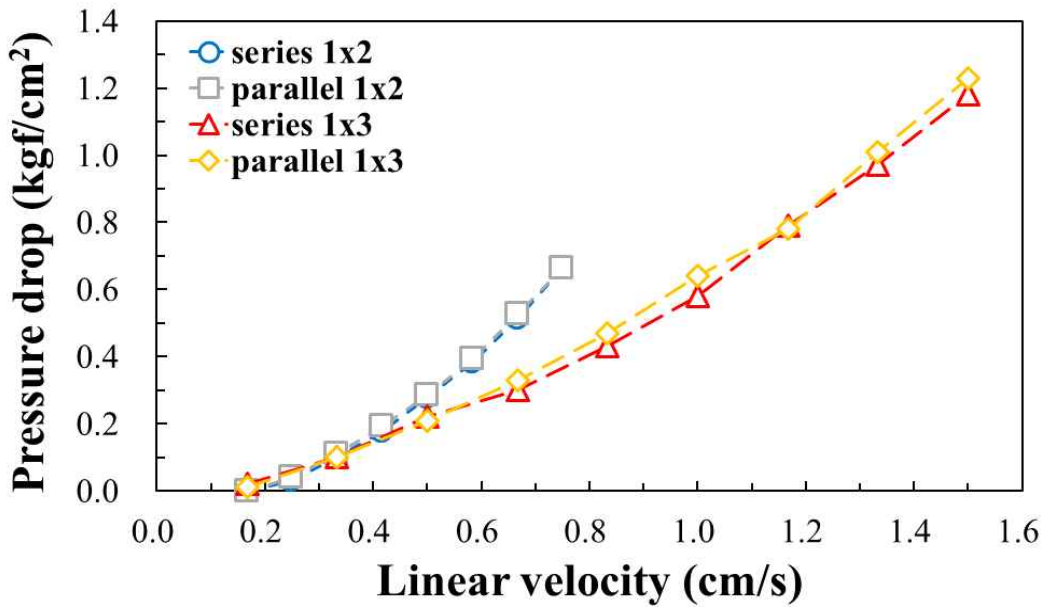


Fig. 53. Pressure drop of LC in 1 x 2 and 1 x 3 module stacks

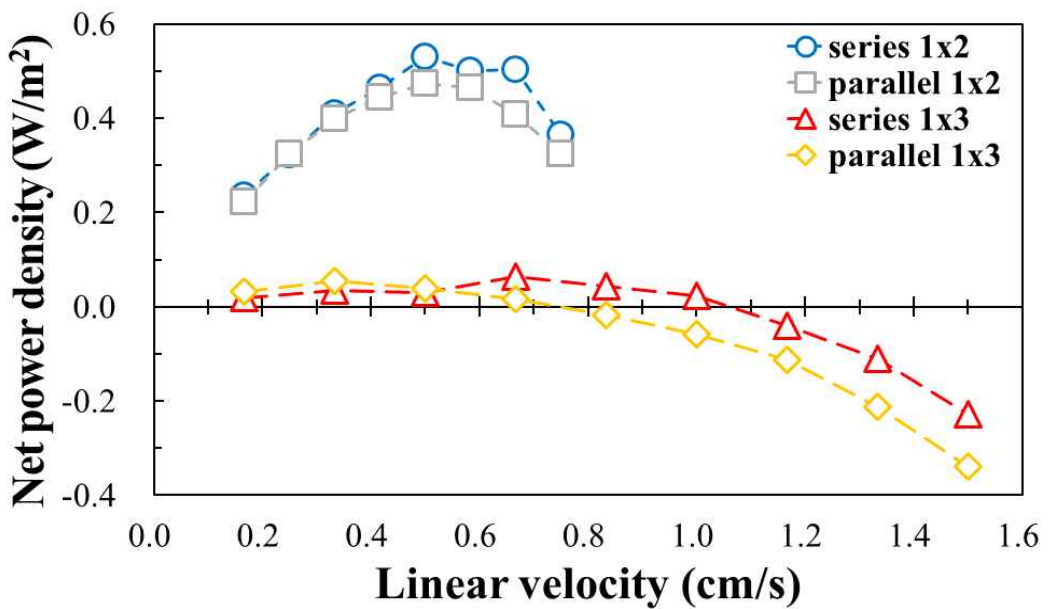


Fig. 54. Net power density of 1 x 2 and 1 x 3 module stacks

4.3.2. 2 x 2 모듈 스택

Fig. 55는 2 x 2 역전기투석 모듈의 전기적 연결방식에 따른 전력밀도와 에너지 효율을 보여준다. 독립연결 방식은 Fig. 56과 같이 연결된 단위 스택의 전력밀도를 각각 측정 후 각 단위 스택의 전력밀도의 평균으로 계산하여 측정하였다. 각 단위 스택은 S1-S4까지 각각 0.03, 0.11, 0.12, 0.17 W/m²으로 나타났다. 직렬연결은 0.13 W/m²으로 가장 높은 전력밀도를 나타내었고, 독립연결 (0.11 W/m²), 병렬연결 (0.06 W/m²) 순으로 전력밀도가 측정되었다. 에너지효율도 전력밀도와 마찬가지로 직렬연결 (12.4%) - 독립연결 (10.1%) - 병렬연결 (5.7%) 순으로 높게 측정되었다.

위의 역전기투석 모듈 스택을 모두 살펴본 결과 직렬연결이 병렬연결보다 전력밀도가 높은 것을 확인하였다. 본 실험을 통해 얻고자 했던 추가 전략은 역전기투석 모듈 스택을 전기적으로 연결하여 높은 전력밀도와 에너지효율을 달성하는 것이었다. 그럼에도 불구하고 이 전략은 각 단위 스택에서 측정된 출력 전력이 다르기 때문에 가장 낮은 전력으로 인해 무시할 수 없는 영향을 미치는 것으로 확인할 수 있었다.

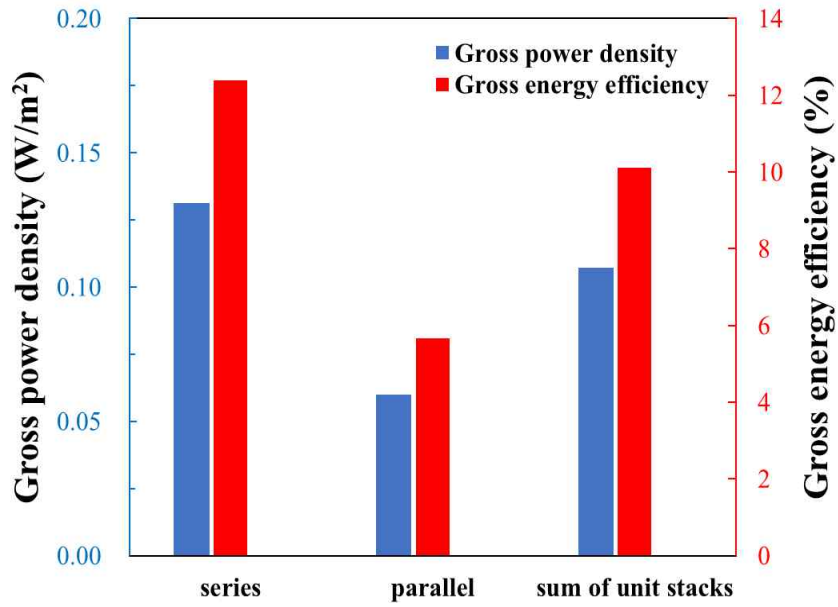


Fig. 55. Gross power density and gross energy efficiency of 2 x 2 module stack of identical linear velocity

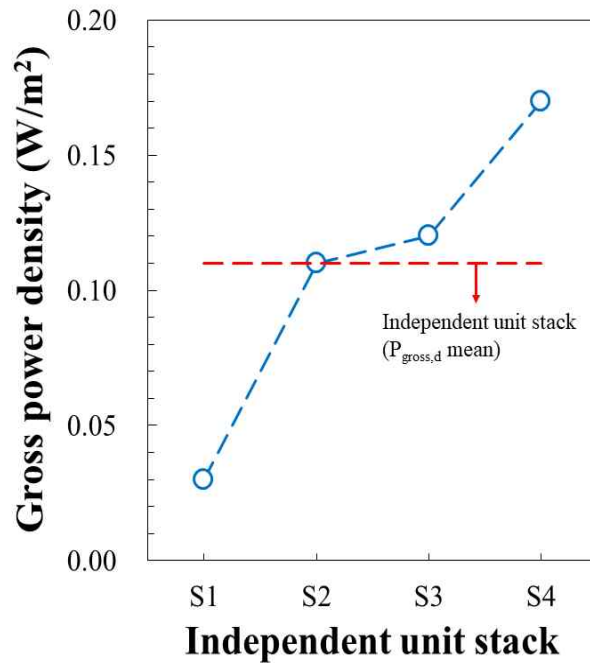


Fig. 56. Gross power density of 2 x 2 module stack of identical linear velocity

4.4. 단위 및 모듈 스택 비교

4.4.1. 단위 및 모듈 스택에 따른 에너지효율

에너지효율은 농도가 다른 두 용액에서 얻을 수 있는 깃스 자유 에너지 방정식에 따라 역전기투석 스택에서 생성되는 전력을 고려하였다. 1 x 3 스택의 에너지효율은 전력밀도와 동일한 경향을 보이지만 단위 스택과 1 x 2 스택은 정반대의 경향을 보인다. 이는 1 x 3 스택의 선속도가 증가할수록 에너지효율이 증가할 수 있다는 가능성을 보여준다. 단위 스택과 1 x 2 스택에서 선속도가 증가함에 따라 깃스 자유 에너지가 증가하는 경향을 보이지만 일정 수준에 도달하면 전력 증가량이 크지 않아 에너지효율이 감소한다.

단위 스택의 에너지효율은 선속도가 증가할수록 급격하게 감소하여 1 x 3 모듈 스택보다 낮은 8.1%의 에너지효율을 나타낸다. 1 x 2와 1 x 3 역전기투석 모듈 스택에서 가장 낮은 에너지효율은 병렬연결 시 0.75 cm/s에서 15.2%, 직렬연결 시 0.17 cm/s에서 5.1%이다. 또한 에너지효율이 가장 높은 모듈 스택은 1 x 2에서 직렬연결 시 0.17 cm/s에서 19.8%, 1 x 3에서 직렬연결 시 1.5 cm/s에서 10.5%이다.

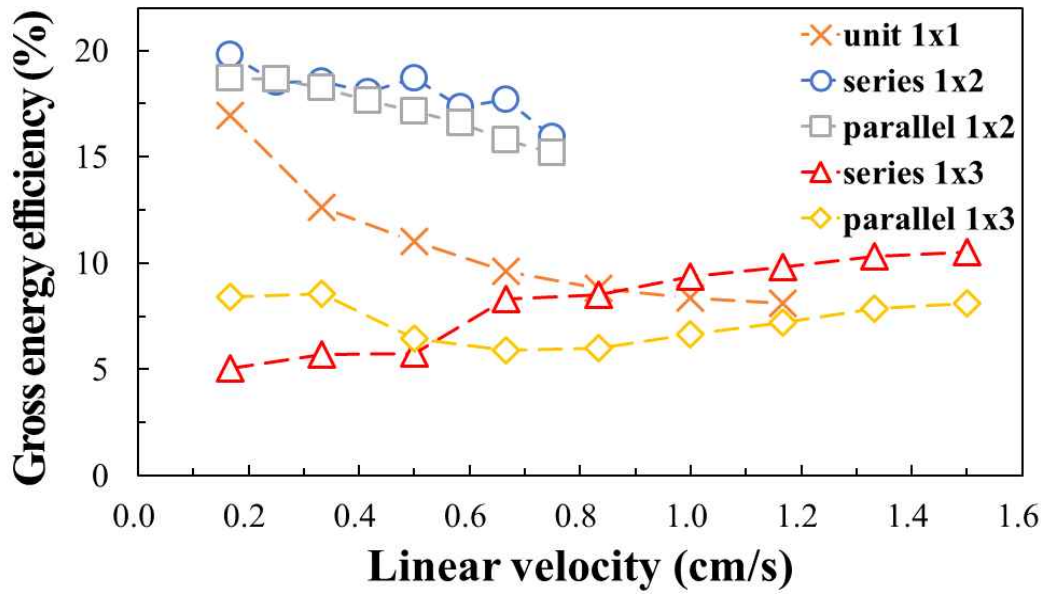


Fig. 57. Gross energy efficiency of unit and module stacks

4.4.2. 단위 및 모듈 스택에 따른 비에너지

비에너지는 물 소비량 측면에서 역전기투석 스택의 성능을 평가하는데 유용한 지표이며, 단위 질량당 에너지로 정의된다. 비에너지는 단위 스택, 모듈 스택 모두에 대해 선속도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하고, 1 x 3 스택은 음의 비에너지를 나타내었다. 단위 스택, 모듈 스택의 최대 비에너지는 모두 가장 낮은 선속도인 0.17 cm/s에서 측정되었고, 그 중 1 x 2 스택의 직렬 연결에서 0.08 kWh/m³의 비에너지가 측정되었다. 단위스택은 0.07 kWh/m³으로 1 x 3 스택의 직렬 (0.02 kWh/m³), 병렬 (0.03 kWh/m³) 연결보다 높은 비에너지를 나타내었다.

역전기투석의 비에너지는 분명히 전기적 연결뿐만 아니라 선속도에도 의존한다. 그러나 생성된 순 전력은 선속도에 비례하여 증가하지 않기 때문에 선속도의 증가는 비에너지에 부정적인 영향을 미친다. 낮은 선속도에서 펌핑에 의해 발생하는 전력 손실은 역전기투석에 큰 문제가 되지 않으며, 따라서 가장 낮은 선속도에서 최대 비에너지를 나타낸다.

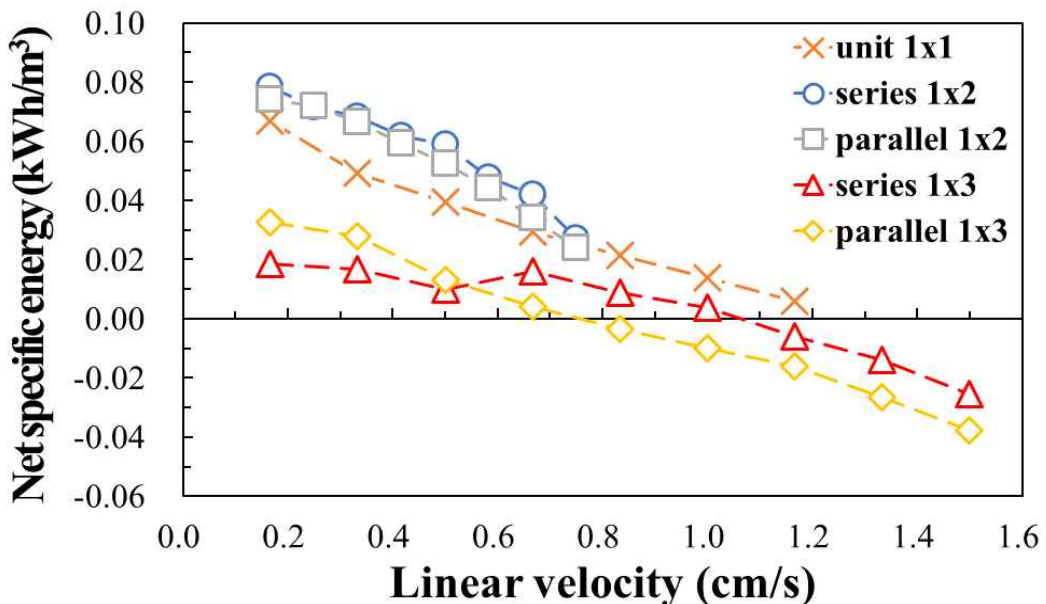


Fig. 58. Net specific energy of unit and module stacks

V. 결론

본 연구에서는 역전기투석에서 해수와 담수를 혼합한 염도구배 에너지를 향상하기 위해 전기적으로 연결된 직렬, 병렬, 독립 방식으로 수행하였다. 먼저 단위 스택의 성능을 평가하기 위하여 셀 수에 따른 실험을 통해 최적의 셀 수를 선정하였다. 이어서, 단위 스택을 개별 평가하여 모듈 스택을 구성하기 위한 전략을 적용하였다. 1 x 2, 1 x 2, 2 x 2 모듈 스택을 구성하였고, 운전 조건 및 성능을 확인하고자 하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 단위 스택의 성능을 평가하기 위해 100셀과 200셀을 비교하였다. 두 단위 스택 모두 선속도가 증가할수록 OCV와 전력밀도는 증가하지만 순 전력밀도는 최적의 선속도에서 최대 순 전력밀도가 측정되었다. 100셀의 최대 순 전력밀도는 0.35 W/m^2 이지만 그 이후부터는 에너지 손실의 영향이 증가하여 더 이상 증가하지 않았다. 200셀의 경우 최대 선속도에서 -0.18 W/m^2 의 음의 순 전력밀도를 나타내었다.
- 2) 모듈 스택을 구성하기 위해 단위 스택을 S1, S2, S3로 구분지어 성능을 비교하였다. S1은 S2, S3보다 상당히 높은 OCV와 전력이 측정되었다. 높은 선속도에서는 차이가 감소하였으며 이는 최대 선속도에서 각각의 단위 스택에서 얻을 수 있는 최대 전위와 전력은 크게 차이나지 않는다는 것을 나타낸다. 또한, S1은 용액의 농도변화에 따른 저항 및 경계층 저항의 감소가 충분하지 않아 선속도가 증가할수록 저항이 계속 증가함을 보였다.
- 3) 해수와 담수를 동일한 비율로 선속도의 증가를 통해 1 x 2, 1 x 3 모듈 구성을 비교하였다. 1 x 2 스택이 1 x 3 스택에 비해 상당히 높은 전력밀도를 나타내었다. 또한, 모듈 구성이 추가됨에 따라 각 단위 스택에 전력 손실이 분산되어 1 x 3 스택의 압력이 감소하였으나, 스택에서 생성되는 전력에 비해 전력 손실의 기여도가 더 크기 때문에 1 x 3 스택이 더욱 낮은 성능을 보였다. 또한, 직

렬 연결 방식이 전반적으로 높은 성능을 나타내었다.

- 4) 단위 스택, 모듈 스택을 동일한 선속도로 비교하였다. 선속도가 증가할수록 단위 스택과 1 x 2 스택의 에너지효율은 감소하지만 1 x 3 스택은 오히려 증가함을 보여 스택이 수용할 수 있는 최대 유량이 가능하다면 에너지효율이 증가할 수 있다는 가능성을 보여준다. 단위 스택, 모듈 스택의 최대 비에너지는 모두 가장 낮은 선속도에서 측정되었고, 그 중 1 x 2 스택의 직렬 연결에서 0.08 kWh/m³의 최대 비에너지가 측정되었다.
- 5) 2 x 2 모듈 구성은 각각 직렬, 병렬, 독립 방식으로 연결하여 비교하였다. 각 스택을 독립적으로 연결하여 높은 성능을 기대하였지만, 실제로는 직렬 연결보다 낮은 값이 측정되었다. 직렬연결은 0.13 W/m²으로 가장 높은 전력밀도를 나타내었고, 독립연결은 0.11 W/m², 병렬연결은 0.06 W/m²으로 측정되었다. 독립연결 방식은 각 단위 스택을 측정하였고 S1-S4까지 각각 0.03, 0.11, 0.12, 0.17 W/m²으로 나타내었다. 에너지효율도 직렬연결 12.4%, 독립연결 10.1%, 병렬연결 5.7%으로 측정되었다.

단위 스택 셀 수, 모듈 스택 구성, 선속도 등을 바꾸어 실험한 결과 모듈 스택은 단위 스택이 추가될수록 낮은 에너지 생성을 한다는 사실을 전력밀도, 에너지효율, 비에너지 등을 기준으로 판단할 수 있었다. 추가적으로 이온교환막의 종류, 스택의 구성, 유량 및 선속도 등을 동일하게 비교하였을 때 모든 단위 스택은 이상적으로는 동일해야 하지만 스택 제작 및 공정에서의 차이로 인해 다른 성능이 측정될 수 있다고 판단하였다.

본 연구에서는 셀 수 및 스택 구성을 통해 전력밀도와 에너지 효율의 향상을 확인할 수 있었고, 각 스택에서 충분한 전력을 생성하면 농도차를 이용하여 에너지를 생성하는 역전기투석 기술을 개선할 수 있는 가능성을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Sharma, R. C., & Sharma, N. Energy from the Ocean and Scope of its Utilization in India. *International Journal of Environmental Engineering and Management*, 4(4), 397-404. (2013)
- [2] Hong, S. K., Lee, S. H., Kim, J. H., Kim, J. H., & Ju, Y. G. Evolution of RO process for green future. *KIC news*, 14(9). (2011)
- [3] Zapata, H. M., & Pérez, M. A. Modular Multilevel Converter for a Linear Generator for Wave Energy Converter. *Energies*, 15(17), 6346. (2022)
- [4] Post, J. W., Veerman, J., Hamelers, H. V., Euverink, G. J., Metz, S. J., Nijmeijer, K., & Buisman, C. J. Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis. *Journal of membrane science*, 288(1-2), 218-230. (2007)
- [5] Tufa, R. A., Pawlowski, S., Veerman, J., Bouzek, K., Fontananova, E., Di Profio, G., ... & Curcio, E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Applied energy*, 225, 290-331. (2018)
- [6] Li, W., Krantz, W. B., Cornelissen, E. R., Post, J. W., Verliefde, A. R., & Tang, C. Y. A novel hybrid process of reverse electrodialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management. *Applied energy*, 104, 592-602. (2013)
- [7] Logan, B. E., & Elimelech, M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature*, 488(7411), 313-319. (2012)
- [8] Yip, N. Y., Brogioli, D., Hamelers, H. V., & Nijmeijer, K. Salinity gradients for sustainable energy: primer, progress, and prospects. *Environmental science & technology*, 50(22), 12072-12094. (2016)

- [9] Pawlowski, S., Crespo, J. G., & Velizarov, S. Pressure drop in reverse electro dialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. *Journal of Membrane Science*, 462, 96-111. (2014)
- [10] Zhu, X., He, W., & Logan, B. E. Influence of solution concentration and salt types on the performance of reverse electro dialysis cells. *Journal of membrane science*, 494, 154-160. (2015)
- [11] Tedesco, M., Brauns, E., Cipollina, A., Micale, G., Modica, P., Russo, G., & Helsen, J. Reverse electro dialysis with saline waters and concentrated brines: A laboratory investigation towards technology scale-up. *Journal of Membrane Science*, 492, 9-20. (2015)
- [12] Scialdone, O., Guarisco, C., Grispo, S., D'Angelo, A., & Galia, A. Investigation of electrode material-Redox couple systems for reverse electro dialysis processes. Part I: Iron redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 66-75. (2012)
- [13] Scialdone, O., Albanese, A., D'Angelo, A., Galia, A., & Guarisco, C. Investigation of electrode material-redox couple systems for reverse electro dialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of electroanalytical chemistry*, 704, 1-9. (2013)
- [14] Burheim, O. S., Seland, F., Pharoah, J. G., & Kjelstrup, S. Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electro-dialysis. *Desalination*, 285, 147-152. (2012)
- [15] Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. Reverse electro dialysis: evaluation of suitable electrode systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1461-1474. (2010)
- [16] Tanioka, A., Saito, K., Irie, M., Zaitso, S., Sakai, H., & Hayashi, H. Power generation by pressure retarded osmosis using concentrated brine from sea water desalination system and treated sewage: review of experience with pilot plant in Japan. *The 3rd Osmosis Membrane*

- Summit, 4, 1-33. (2012)
- [17] Sim, V. S., She, Q., Chong, T. H., Tang, C. Y., Fane, A. G., & Krantz, W. B. Strategic co-location in a hybrid process involving desalination and pressure retarded osmosis (PRO). *Membranes*, 3(3), 98-125. (2013)
- [18] Helfer, F., Sahin, O., Lemckert, C., & Anissimov, Y. G. Salinity gradient energy: a new source of renewable energy for Australia. In 8th International Conference of the European Water Resources Association. (2013)
- [19] Loeb, S. (1976). Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis: I. Preliminary technical and economic correlations. *Journal of Membrane Science*, 1, 49-63. (1976)
- [20] Loeb, S., Van Hessen, F., & Shahaf, D. Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis: II. Experimental results and projected energy costs. *Journal of membrane Science*, 1, 249-269. (1976)
- [21] Touati, K., Salamanca, J., Tadeo, F., & Elfil, H. Energy recovery from two-stage SWRO plant using PRO without external freshwater feed stream: Theoretical analysis. *Renewable Energy*, 105, 84-95. (2017)
- [22] Palacin, L. G., Tadeo, F., Prada, C. D., & Touati, K. Evaluation of the recovery of osmotic energy in desalination plants by using pressure retarded osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 51(1-3), 360-365. (2013)
- [23] Chung, H. W., Swaminathan, J., Banchik, L. D., & Lienhard, J. H. Economic framework for net power density and levelized cost of electricity in pressure-retarded osmosis. *Desalination*, 448, 13-20. (2018)
- [24] Wan, C. F., & Chung, T. S. (2018). Techno-economic evaluation of various RO+ PRO and RO+ FO integrated processes. *Applied energy*, 212, 1038-1050. (2018)

- [25] Johnson, D., & Hilal, N. Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review. *Desalination*, 356, 149-164. (2015)
- [26] Brogioli, D., Ziano, R., Rica, R. A., Salerno, D., & Mantegazza, F. Capacitive mixing for the extraction of energy from salinity differences: Survey of experimental results and electrochemical models. *Journal of colloid and interface science*, 407, 457-466. (2013)
- [27] Sales, B. B., Saakes, M., Post, J. W., Buisman, C. J. N., Biesheuvel, P. M., & Hamelers, H. V. M. Direct power production from a water salinity difference in a membrane-modified supercapacitor flow cell. *Environmental science & technology*, 44(14), 5661-5665. (2010)
- [28] Brogioli, D., Ziano, R., Rica, R. A., Salerno, D., Kozynchenko, O., Hamelers, H. V. M., & Mantegazza, F. Exploiting the spontaneous potential of the electrodes used in the capacitive mixing technique for the extraction of energy from salinity difference. *Energy & environmental science*, 5(12), 9870-9880. (2012)
- [29] La Mantia, F., Pasta, M., Deshazer, H. D., Logan, B. E., & Cui, Y. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference. *Nano letters*, 11(4), 1810-1813. (2011)
- [30] Liu, F., Schaetzle, O., Sales, B. B., Saakes, M., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. Effect of additional charging and current density on the performance of Capacitive energy extraction based on Donnan Potential. *Energy & environmental science*, 5(9), 8642-8650. (2012)
- [31] Burheim, O. S., Liu, F., Sales, B. B., Schaetzle, O., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. Faster time response by the use of wire electrodes in capacitive salinity gradient energy systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19203-19210. (2012)
- [32] Sales, B. B., Burheim, O. S., Liu, F., Schaetzle, O., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. Impact of wire geometry in energy extraction from

- salinity differences using capacitive technology. *Environmental science & technology*, 46(21), 12203-12208. (2012)
- [33] Rica, R. A., Brogioli, D., Ziano, R., Salerno, D., & Mantegazza, F. Ions transport and adsorption mechanisms in porous electrodes during capacitive-mixing double layer expansion (CDLE). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), 16934-16938. (2012)
- [34] Rica, R. A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., Bazant, M. Z., & Brogioli, D. Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences. *Electrochimica Acta*, 92, 304-314. (2013)
- [35] Sales, B. B., Liu, F., Schaetzle, O., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. Electrochemical characterization of a supercapacitor flow cell for power production from salinity gradients. *Electrochimica acta*, 86, 298-304. (2012)
- [36] Jiménez, M. L., Fernandez, M. M., Ahualli, S., Iglesias, G., & Delgado, A. V. Predictions of the maximum energy extracted from salinity exchange inside porous electrodes. *Journal of colloid and interface science*, 402, 340-349. (2013)
- [37] Sperelakis, N. Gibbs-Donnan equilibrium potentials. In *Cell Physiology Source Book* (pp. 243-247). Academic Press. (2001)
- [38] Strathmann, H. Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier. (2004)
- [39] Długołęcki, P., Nymeijer, K., Metz, S., & Wessling, M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *Journal of Membrane Science*, 319(1-2), 214-222. (2008)
- [40] Geise, G. M., Hickner, M. A., & Logan, B. E. Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes. *ACS applied materials & interfaces*, 5(20), 10294-10301. (2013)
- [41] Klaysom, C., Moon, S. H., Ladewig, B. P., Lu, G. M., & Wang, L.

- Preparation of porous ion-exchange membranes (IEMs) and their characterizations. *Journal of membrane science*, 371(1-2), 37-44. (2011)
- [42] Avci, A. H., Rijnaarts, T., Fontananova, E., Di Profio, G., Vankelecom, I. F., De Vos, W. M., & Curcio, E. Sulfonated polyethersulfone based cation exchange membranes for reverse electrodialysis under high salinity gradients. *Journal of membrane science*, 595, 117585. (2020)
- [43] Guler, E., Zhang, Y., Saakes, M., & Nijmeijer, K. Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis. *ChemSusChem*, 5(11), 2262-2270. (2012)
- [44] Lee, J. Y., Kim, J. H., Lee, J. H., Kim, S., & Moon, S. H. Morphologically aligned cation-exchange membranes by a pulsed electric field for reverse electrodialysis. *Environmental science & technology*, 49(14), 8872-8877. (2015)
- [45] Kim, H. K., Lee, M. S., Lee, S. Y., Choi, Y. W., Jeong, N. J., & Kim, C. S. High power density of reverse electrodialysis with pore-filling ion exchange membranes and a high-open-area spacer. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(31), 16302-16306. (2015)
- [46] Güler, E., Elizen, R., Vermaas, D. A., Saakes, M., & Nijmeijer, K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *Journal of membrane science*, 446, 266-276. (2013)
- [47] Hong, J. G., Park, T. W., & Dhadake, Y. Property evaluation of custom-made ion exchange membranes for electrochemical performance in reverse electrodialysis application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850, 113437. (2019)
- [48] Hong, J. G., Glabman, S., & Chen, Y. Effect of inorganic filler size on electrochemical performance of nanocomposite cation exchange membranes for salinity gradient power generation. *Journal of Membrane Science*, 482, 33-41. (2015)

- [49] Golubenko, D. V., Pourcelly, G., & Yaroslavtsev, A. B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene. *Separation and purification technology*, 207, 329-335. (2018)
- [50] Altıok, E., Kaya, T. Z., Güler, E., Kabay, N., & Bryjak, M. Performance of reverse electro dialysis system for salinity gradient energy generation by using a commercial ion exchange membrane pair with homogeneous bulk structure. *Water*, 13(6), 814. (2021)
- [51] Villafaña-López, L., Reyes-Valadez, D. M., González-Vargas, O. A., Suárez-Toriello, V. A., & Jaime-Ferrer, J. S. Custom-made ion exchange membranes at laboratory scale for reverse electro dialysis. *Membranes*, 9(11), 145. (2019)
- [52] Choi, J., Yang, S., Jeong, N. J., Kim, H., & Kim, W. S. Fabrication of an anion-exchange membrane by pore-filling using catechol-1, 4-diazabicyclo-[2, 2, 2] octane coating and its application to reverse electro dialysis. *Langmuir*, 34(37), 10837-10846. (2018)
- [53] Güler, E., van Baak, W., Saakes, M., & Nijmeijer, K. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electro dialysis. *Journal of membrane science*, 455, 254-270. (2014)
- [54] Hong, J. G., & Park, T. W. Electrochemical characterizations and reverse electro dialysis performance of hybrid anion exchange membranes for salinity gradient energy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817, 134-140. (2018)
- [55] Hong, J. G., Park, T. W., & Dhadake, Y. Property evaluation of custom-made ion exchange membranes for electrochemical performance in reverse electro dialysis application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850, 113437. (2019)
- [56] Yang, S., Kim, W. S., Choi, J., Choi, Y. W., Jeong, N., Kim, H., ... & Kim, Y. H. Fabrication of photocured anion-exchange membranes

- using water-soluble siloxane resins as cross-linking agents and their application in reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 573, 544-553. (2019)
- [57] Asante-Sackey, D., Rathilal, S., Kweinor Tetteh, E., Ezugbe, E. O., & Pillay, L. V. Donnan membrane process for the selective recovery and removal of target metal ions—A mini review. *Membranes*, 11(5), 358. (2021)
- [58] Hong, J. G., & Chen, Y. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation. *Journal of Membrane Science*, 460, 139-147. (2014)
- [59] Wenten, I. G., & Khoiruddin. Recent developments in heterogeneous ion-exchange membrane: preparation, modification, characterization and performance evaluation. *Journal of Engineering Science and Technology*, 11(7), 916-934. (2016)
- [60] Jang, J., Kang, Y., Han, J. H., Jang, K., Kim, C. M., & Kim, I. S. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. *Desalination*, 491, 114540. (2020)
- [61] Kim, H., Jeong, N., Yang, S., Choi, J., Lee, M. S., Nam, J. Y., ... & Choi, Y. W. Nernst-Planck analysis of reverse-electrodialysis with the thin-composite pore-filling membranes and its upscaling potential. *Water research*, 165, 114970. (2019)
- [62] Yang, S., Choi, Y. W., Choi, J., Jeong, N., Kim, H., Nam, J. Y., & Jeong, H. R2R Fabrication of pore-filling cation-exchange membranes via one-time impregnation and their application in reverse electrodialysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(14), 12200-12213. (2019)
- [63] Yang, S., Choi, Y. W., Choi, J., Jeong, N., Kim, H., Jeong, H., ... & Kim, Y. H. Green fabrication of pore-filling anion exchange

- membranes using R2R processing. *Journal of Membrane Science*, 584, 181-190. (2019)
- [64] Veerman, J., De Jong, R. M., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. Reverse electro dialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density. *Journal of Membrane Science*, 343(1-2), 7-15. (2009)
- [65] Długołęcki, P., Dąbrowska, J., Nijmeijer, K., & Wessling, M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2), 101-107. (2010)
- [66] Mehdizadeh, S., Yasukawa, M., Abo, T., Kakihana, Y., & Higa, M. Effect of spacer geometry on membrane and solution compartment resistances in reverse electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 572, 271-280. (2019)
- [67] Kwon, K., Park, B. H., Kim, D. H., & Kim, D. Comparison of spacer-less and spacer-filled reverse electro dialysis. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 9(4). (2017)
- [68] Pawlowski, S., Crespo, J. G., & Velizarov, S. Profiled ion exchange membranes: A comprehensible review. *International journal of molecular sciences*, 20(1), 165. (2019)
- [69] Vermaas, D. A., Saakes, M., & Nijmeijer, K. Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis. *Journal of membrane science*, 385, 234-242. (2011)
- [70] Güler, E., Elizen, R., Saakes, M., & Nijmeijer, K. Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electro dialysis. *Journal of membrane science*, 458, 136-148. (2014)
- [71] Pawlowski, S., Rijnaarts, T., Saakes, M., Nijmeijer, K., Crespo, J. G., & Velizarov, S. Improved fluid mixing and power density in reverse electro dialysis stacks with chevron-profiled membranes. *Journal of membrane science*, 531, 111-121. (2017)

- [72] Choi, J., Kim, W. S., Kim, H. K., Yang, S., & Jeong, N. J. Ultra-thin pore-filling membranes with mirror-image wave patterns for improved power density and reduced pressure drops in stacks of reverse electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 620, 118885. (2021)
- [73] Tedesco, M., Scalici, C., Vaccari, D., Cipollina, A., Tamburini, A., & Micale, G. Performance of the first reverse electro dialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines. *Journal of Membrane Science*, 500, 33-45. (2016)
- [74] Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. Reverse electro dialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water. *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), 136-144. (2009)
- [75] Simões, C., Pintossi, D., Saakes, M., & Brilman, W. Optimizing multistage reverse electro dialysis for enhanced energy recovery from river water and seawater: Experimental and modeling investigation. *Advances in Applied Energy*, 2, 100023. (2021)
- [76] Tristán, C., Fallanza, M., Ibáñez, R., & Ortiz, I. Recovery of salinity gradient energy in desalination plants by reverse electro dialysis. *Desalination*, 496, 114699. (2020)
- [77] Hu, J., Xu, S., Wu, X., Wu, D., Jin, D., & Leng, Q. (2019). Multi-stage reverse electro dialysis: Strategies to harvest salinity gradient energy. *Energy Conversion and Management*, 183, 803-815. (2019)
- [78] 나종찬, 김한기, 김찬수, & 한문희. RED 전력밀도에 미치는 해수/담수 유량의 영향. *대한환경공학회지*, 36(9), 624-628. (2014)
- [79] Moreno, J., Grasman, S., Van Engelen, R., & Nijmeijer, K. Upscaling reverse electro dialysis. *Environmental science & technology*, 52(18), 10856-10863. (2018)

A study on reverse electro dialysis system and stack modularization using patterned pore-filling membrane

Dong-Gun Lee

Department of Energy and Chemical Engineering
The Graduate School
Jeju National University

Abstract

Reverse electro dialysis (RED) is one of the power generation methods that can obtain energy from the difference in salt concentration. The development of highly efficient RED stack is important to improve the performance of the RED process. Therefore, pore-filling ion exchange membranes have recently been developed, which are attracting attention for their low manufacturing cost and high performance. Despite the development of these ion exchange membranes, additional losses are incurred due to performance degradation caused by spacers. In this study, pore-filling ion exchange membranes were used as support membranes, and a pattern structure that can serve as spacers were

designed on the ion exchange membrane to minimize losses. In addition, module configurations of 1 x 2, 1 x 3 and 2 x 2 were designed and implemented as a single-stage, parallel arrangement where the influent is uniformly supplied to the RED. Although the pressure drop in the module stacks are not significantly different, the two-stage configuration has a maximum net power density of 0.53 W/m^2 at the optimal flow rate, higher than the 0.06 W/m^2 of the three-stage configuration, due to the higher power compared to the pump energy loss. In addition, the maximum specific energy was 0.08 kWh/m^3 at the lowest linear velocity in the series electrical connection of 1 x 2 configuration. Although the addition of unit stacks did not improve power density and energy efficiency, this strategy demonstrated the potential for energy generation using RED modules. In this study, we designed a model to increase the power density and energy efficiency of RED using patterned pore-filling ion exchange membranes, and evaluated its technical feasibility. For this purpose, the performance of the RED system was evaluated using linear velocity, stack configuration, and electrical connection as parameters.