

곽 노 균 한양대학교 기계공학부 조교수

| e-mail : rhokyun@hanyang.ac.kr

이 글에서는 전기와 분리막을 이용한 전기막 담수화(electro-membrane desalination) 공정을 이해하고, 이를 개선시키기 위한 유체역학적 접근법을 소개하고자 한다.

최근 현실화되고 있는 전 세계적인 물 부족 문제를 해결하기 위하여, 물 사용 효율의 개선, 하폐수의 재생산, 물 자원 보호 등 다양한 기술 및 정책적 시도들이 이루어지고 있다. 특히, 담수화(desalination)공정은 풍부한 해수 및 기수(brackish water)의 염분을 제거하여 가용가능한 물로 생산하는 기술로, 가용가능한 수자원의 절대량을 늘릴 수 있다는 점에서 주목받고 있다(그림 1). 하지만 현재 시장을 점유하고 있는 증발법 및 역삼투법 담수화공정의 경우, 화석연료의 사용량이 높고 플랜트 건설에 필요한 자본비용이 높아 지속가능성(sustainability)에 대한 문제가 꾸준히 제기되고 있다. 본 테마기획에서는 기존 담수화공정의 지속가능성 문제를 해결할 수 있는 전기막 담수화를 소개하고, 이 공정을 이해하고 개선시키기 위한

유체역학적 접근을 다루고자 한다.

전기막 담수화의 원리

전기막 담수화란 전기와 이온교환막(ion exchange membrane)을 사용하는 공정을 통칭하며, 기본이 되는 전기투석법(electrodialysis)를 비롯하여, 양극성막(bipolar membrane)을 이용한 전기투석법, 전기탈이온법(electrodeionization), 축전식 전기막 탈이온법(membrane capacitive deionization) 등이 포함된다. 이온교환막은 나노스케일의 기공과 그 기공 벽면에 강한 양 혹은 음전하를 띤 고정이온(fixed ion)을 가지고 있다. 작은 크기의 기공과 강한 고정전하에 의해 전하의 극과 동일한 동

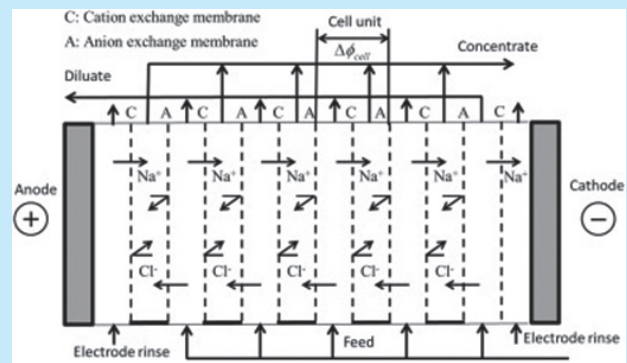
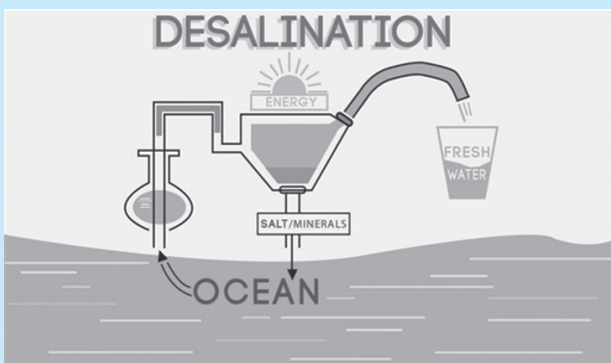


그림 1 (좌) 담수화 공정(Pelican Water, 2015), (우) 전기막 담수화(전기투석법, Tado et al, Desalination, 2016)

전하 이온(co-ion)은 반발되고, 대 이온(counter-ion)만이 교환막을 통과할 수 있다. 통과 가능한 이온의 종류에 따라 양이온교환막 (CEM : Cation Exchange Membrane)과 음이온교환막 (AEM: Anion Exchange Membrane)으로 분류된다. 전기막 담수화공정은 기본적으로 두 가지 교환막이 반복적으로 병치된 구조를 가진다(그림 1). 병치된 막 사이를 흐르는 염수에는 염분(saline), 즉 양이온과 음이온들이 존재하며, 이 이온들은 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)에 의해 그 분포가 결정되고, 전기장하에서 전기적 힘을 받아 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 이동하고자 한다[이를 전기동역학(electrokinetics)이라 한다]. 전기막 담수화 시스템의 병치된 양/음이온 교환막은 한 유로에 있는 양/음이온을 그 옆의 유로들로 나아가게 하는 동시에, 옆의 유로들에서 이온들이 들어오는 것을 막을 수 있다. 그 결과 공급된 염수는 염분이 제거된 담수와 염분이 농축된 고염수(brine 혹은 concentrated water)로 분리된다. 하나의 담수 및 고염수 유로를 묶어 전기막 담수화의 단위 셀이라 하며,

전기막 담수화 공정 내에서 발생하는 이온의 대류, 확산, 농도분극현상은 이온교환막 사이에서 생산되는 담수와 고염수를 미시적인 관점에서 묘사할 수 있다

일반적으로 100-200개의 셀을 양단의 전극 사이에 적층시켜 사용한다. 이러한 전기막 담수화 공정은 고온, 고압이 필요한 증발법, 역삼투법과 달리 전기와 이온교환막만으로 담수화가 가능하기 때문에, 담수화 효율과 상관없이 그 크기를 자유롭게 조절할 수 있다. 이러한 구조적 확장성(scalability)은 설치

비용을 낮추고 에너지밀도가 낮은 재생에너지로도 구동가능한, 지속가능한 담수화 기술의 중요한 요소라 할 수 있다.

전기막 담수화의 수력학적 모델

전기막 담수화의 수력학적 이론은 1968년 MIT 기계공학과 A.A. Sonin 교수와 R. Probstein 교수가 최초로 제안하였다. 두 교수는 기존의 대류-확산모델 (steady convective-diffusion model)에 이온교환막에서 일어나는 농도분극현상(CP : Concentration Polarization)을 적용하여, 이온교환막 사이에서 담수와 고염수가 발생하는 공정을 모델링하였다. 농도분극이란 이온교환막에서 선택적으로 양이온 혹은

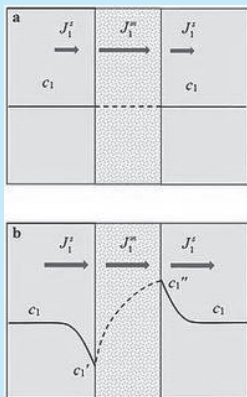


그림 2 이온 교환막 근처에서의 이온농도 변화 (wikipedia)

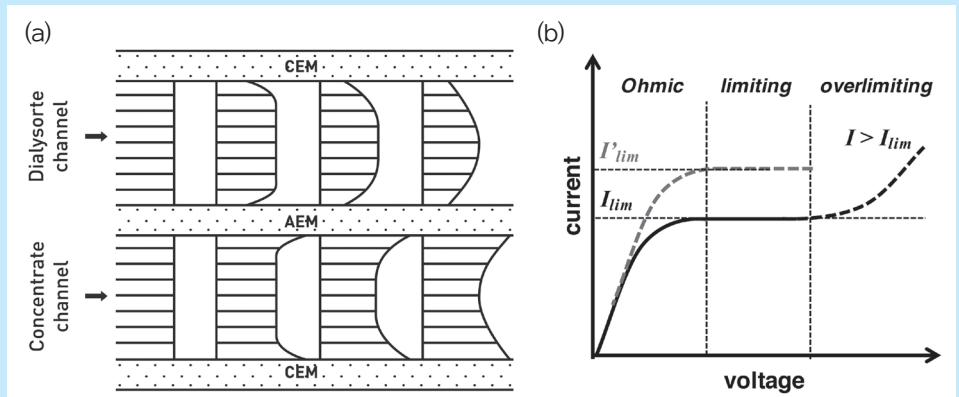


그림 3 (a)경계층식에 의해 유도된 이온농도구배(Sonin and Probstein, Desalination, 1968), (b)이온농도분극에 따른 전류-전압 그래프

음이온이 이동하면서 발생하는 현상으로, 막의 한 쪽의 이온 농도는 감소하여 이온공핍층(ion depletion zone)이, 다른 한쪽의 이온 농도는 증가하여 이온농축층(ion enrichment zone)이 발달되는 것을 말한다(그림 2). 전기막 담수화의 시스템 측면에서 보면, 서로 다른 쪽에서 발생하는 양이온교환막과 음이온교환막의 이온공핍층들을 모아 담수가 생산된다(이온농축층은 고염수를 생산). 그림 3(a)에서 이온들이 수직방향으로 이동하며 발생시키는 이온농도분극층을 이온에 대한 물질전달식(Nernst-Planck equation)과 수평방향의 유동에 대한 식(Navier-Stokes equations)을 결합하면, 기계공학에서 잘 알려져 있는 경계층식(boundary layer equation)을 이온 농도에 대한 함수로 유도할 수 있다.

이렇게 유도된 막 근처의 이온농도 프로파일은 전기영동(electrophoresis)과 확산이 균형을 이루어 선형구배(linear gradient)를 가지며, 전압을 높게 가할수록 이온농도구배가 높아진다. 하지만 이러한 농도구배는 무한히 커지지 못하고, 이온교환막 위의 농도가 0으로 수렴하였을 때 그 최대값을 가지게 된다. 이에 따라, 농도구배로 결정되는 막을 통과하는 이온흐름, 즉 전류 또한 일정 전압 이상에서 더 이상 증가하지 못하고 포화되는데, 이 값을 확산한계(diffusion-limited)에 의한 한계전류(I_{lim} : limiting current)라 한다[그림 3(b)]. 결과적으로, 전기막 담수화 시스템에서 가장 많은 염분을 제거할 수 있는 최적 공정조건이 바로 이 한계전류(혹은 해당 전압) 조건이라 할 수 있다.

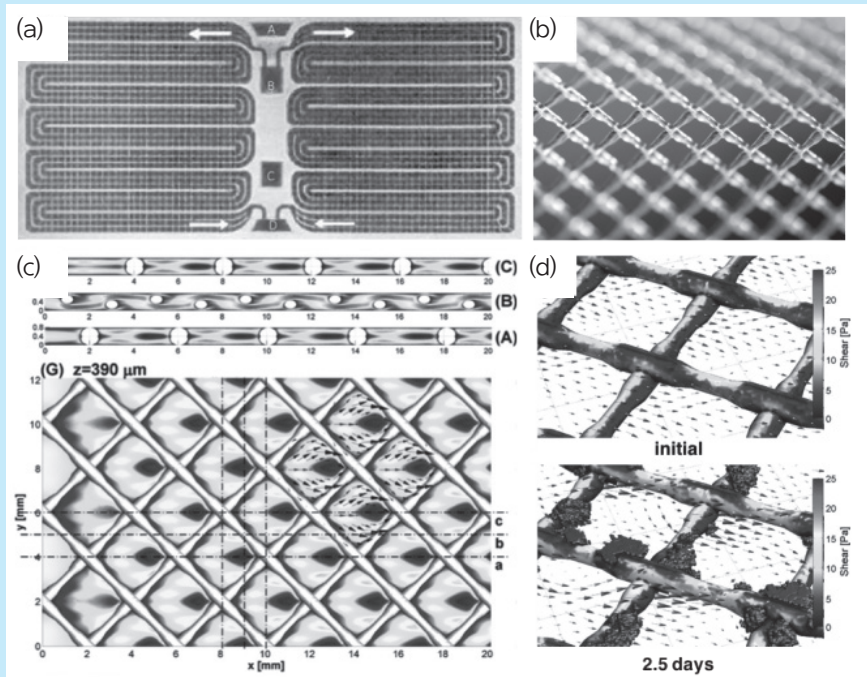


그림 4 (a) 채널형 스페이서(GE, Mark III, 2010), (b) 넷형 스페이서(CONWED), (c) 넷형 스페이서에서의 유동장, (d) 넷형 스페이서에서의 막 오염 전산모사(Picioreanu et al., J. Membr. Sci. 2009).

이에 따라, 전기막 담수화에서의 수력학적 모델은 다양한 구동조건에서 한계전류 및 한계전류가 나타나기 시작하는 전압을 예측하기 위하여 발전되어 왔다. 1968년 Sonin과 Probstin이 위의 이론을 바탕으로 한계전류가 전압, 유로 형상비, 초기 이온농도, 이온교환막의 전기적저항에 의해 결정됨을 층류 조건에서 예측하였으며, 이를 1972년에는 난류경계층의 경험적 관계식(empirical relation)을 이용하여 난류 조건에서도 예측하였다. 그 이후에도 V.A. Shaposhnik, A. Kitamoto, M.S. Isaacson 등의 연구자에 의해 농도분극에 의한 경계층이 완전히 발달(fully developed) 혹은 발달되지 않았을 경우, 농도분극에 의한 막 간 삼투압 등을 추가적으로 고려하고, 다양한 무차원수(Reynolds, Sherwood, Schmidt, Peclet수)를 통해 주어진 시스템에서 한계전류를 예측할 수 있게 되었다.

성능향상을 위한 유체역학적 접근: 스페이서와 전기적 대류

전기막 담수화의 수리학 모델에서 한계전류를 예측한 후, 예측된 한계전류 이상의 이온흐름을 만들어 내기 위하여 연구자들은 두 가지 유체역학적 접근을 진행하였다. 첫 번째는 이온교환막 사이에 삽입되는 스페이서를 이용하여 한계전류 값을 증가시키는 것이다[회색 점선 그래프, 그림 3(b)]. 스페이서의 기본 역할은 막과 막 사이에 공간을 확보하여 유로를 형성하는 것으로, 전기막 담수화뿐만 아니라 연료전지, 역삼투법 담수화 등 대부분의 막 공정에 사용된다. 대표적으로 널리 쓰이는 스페이서의 형태는 채널형과 네트형이 있다[그림 4(a)-(b)]. 이러한 스페이서의 독특한 구조는 유로를 좁혀 유속을 증가시키고, 구조 뒤에 와류를 발생시키는 와류발생체(eddy promotor) 역할을 하여 유체를 혼합시킨다. 이러한 두 효과는 모두 농도분극층을 얇게 만들어 이온교환막을 통과하는 이온흐름을 증가시키고, 결과적으로

스페이서에 의한 와류와 유동 불안정에 의한 전기적 대류는 막 위의 농도분극층을 조절하여 이온의 흐름을 강화시킬 수 있다

한계전류 값을 높일 수 있다. 하지만 동시에, 스페이서 구조에 의해 유동저항이 증가하여 구동압력이 올라가고, 이온교환막을 비전도성 스페이서로 가려 실제 이온이 흐르는 교환막의 넓이를 감소시키고(스크리닝 효과), 구조 뒤에 막 오염(fouling)이 발생하는 상충(trade-off)관계가 존재한다. 이러한 상충관계 하에 최적의 스페이서 구조를 찾기 위하여 Sonin, Probstein, Isaacson 등을 비롯한 초기의 연구자들은 층류/난류 조건에서 스페이서 구조에 대한 마찰계수(friction factor)를 계산하고, 이에 따른 유동저항 및 한계전류 증가치를 예측하였다. 2000년대 들어서는 발전된 수치해석 기법을 사용하여 이차원 및 삼차원에서 유동장, 압력강하, 막 오염 등을 분석하기 시작하였다[그림 4(c)]. 특히, 마찰계수 및 무차원수를 이용한 경험적 관계식으로는 막 오염이 증가하는 것을 예측하지 못하였지만, 전산모사를 통해 스페이서 구조 위에 유동 전단응력(flow shear)이 약해지는 위치에서 막 오염이 나타나는 것을 확인하는 등 전기막 담수화에서 스페이서의 역할

및 효과에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다 [그림 4(d)]. 최근에는, 위의 상충관계 중 스크리닝 효과를 회피하기 위하여 이온교환막 자체에 패턴을 넣어 스페이서 역할을 하도록 하거나 이온을 전도시킬 수 있는

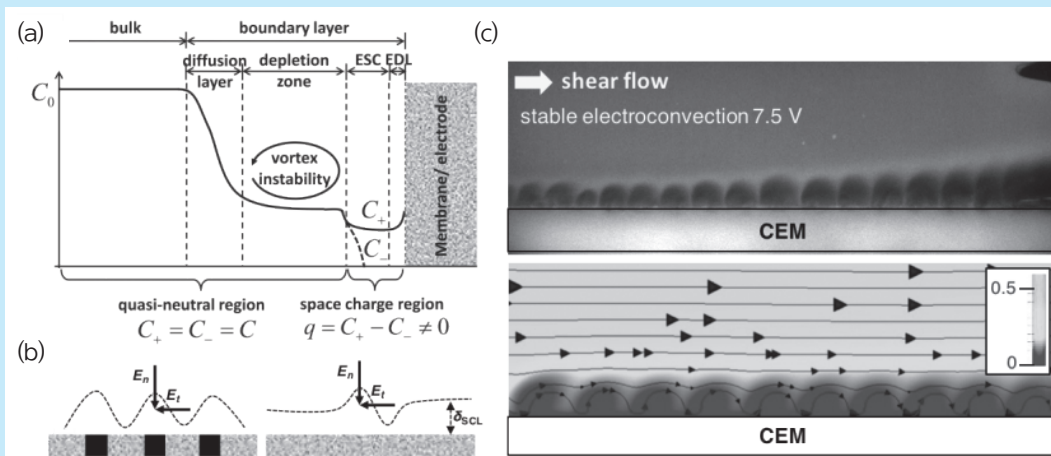


그림 5 (a) 양이온교환막 위의 확장된 공간전하층(ESC: extended space charge layer)(Kwak et. al., Desalination, 2013), (b) 확장된 공간전하층의 유동 불안정성(Kwak et. al., J. Fluid Mech., 2017), (c)유동불안정에 의한 전기적 대류(위: 실험, 아래: 전산모사)(Kwak et. al. Phys. Rev. Lett., 2013).

전도성 스페이서가 개발되고 있으며, 이러한 패턴형 이온교환막이나 전도성 스페이서에 대한 유동장, 농도분극현상과 이온흐름, 막 오염에 대한 성능평가 및 해석 또한 진행되고 있다.

두 번째 접근법은 이온교환막 위에서 발생하는 유동불안정을 이용하여 한계전류 값 이상의 전류(즉, 이온)가 흐를 수 있도록 하는 것이다[검은색 점선 그래프, 그림 3(b)]. 앞서 설명했듯이, Sonin과 Probstin의 수력학 모델에 따르면 확산한계(diffusion-limited)에 의해 한계전류 이상의 전류는 흐를 수 없다. 하지만 실제 전기막 담수화 시스템에서는, 전압을 계속 높일 경우 전류 값이 다시 증가하기 시작하는 과한계전류(overlimiting current)가 발생한다. 과한계전류가 관측된 초기(1950~1970년대)에는 높은 전압에 의해 이온교환막에서 물분해(water splitting)가 발생, 이 때문에 과한계전류가 나타난다고 생각하였고, 이 구간에서 시스템을 구동하는 것을 지양하였다. 하지만 2000년 Rubsintein과 Zaltzman은 물분해와 같은 화학적반응이 아닌, 이온교환막 위에서 유동 불안정성이 존재하고, 이에 의해 높은 전압하에서 전기적 대류(electroconvection)가 발생한다는 것, 그리고 이 대류에 의해 이온이 확산한계 이상으로 흐를 수 있다는 것을 수학적으로 증명하였다. 이러한 분석의 출발점은 이온교환막 위에서 수력학적으로 불안정한 확장된 공간전하층의 발달한다는 것이다[그림 5(a), (b)]. 한계전류에서 이온교환막 위의 이온 농도가 0이 된 후에도, 높은 전압하에서 대이온이 추가적으로 막을 빠져나가면서 대이온 농도가 0인 구간이 발생한다(동전하 이온의 농도는 0 이상). 이 확장된 공간전하층은 전기적으로 중성(electroneutrality)을 띄지 않기 때문에 전기장하에서 전기적인 힘을 받는다. 이에 따라, 이온교환막에 불균일성이나 작은 섭동(perturbation)이 있을 경우, 전하층이 받는 전기적인 알짜힘(net force)이 균형을 벗어나고, 결과적으로 와

류가 발생한다[그림 5(c)]. 2007년 Sung Jae Kim과 Jongyoon Han, 2008년 Rubsintein과 Zaltzman은 이러한 전기적 대류의 발생을 마이크로-나노채널 장치와 마크로 막 장치에서 실험적으로 관찰하였다. 이러한 기초연구를 바탕으로, 2013년 Rhokyun Kwak과 Jongyoon Han은 실제 전기막 담수화 시스템에서 전기적 대류가 발생하며 이 대류에 의해 과한계전류가 나타나고 담수화능력이 향상됨을 증명하였다.[그림 5]. 최근에는 이온교환막의 친수/소수성 및 화학적/기계적 패턴을 조절하여, 확장된 공간 전하층의 유동 불안정성을 보다 낮은 전압에서 빨리 유도하여 전기적 대류를 강화시키고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구의 궁극적인 목표는 전류-전압 그래프에서 한계전류 구간을 없애고, Ohmic구간에서 바로 과한계전류구간으로 넘어갈 수 있도록 하는 것이다.

맺음말

지금까지 전기막 담수화의 수력학 모델과 이 공정의 성능을 개선시킬 수 있는 유체역학적 접근에 대해 살펴보았다. 전기막 담수화는 구조적 확장성이라는 큰 장점을 가지고 있으며, 앞으로 반드시 필요할 지속 가능한 담수화 공정을 구현할 수 있는 최적의 후보군 중 하나이다. 하지만 현재 담수화 플랜트 시장에서는 역삼투법 담수화의 빠른 기술발전에 의해 가격 경쟁력에서 밀리면서 도태되고 있다. 이 글에서 소개한 유체역학적인 접근을 통한 성능개선, 기존에 이온교환막 개선에 맞춰진 기술개발초점에서 벗어나 이러한 상황을 극복하고 가격경쟁력을 다시 확보할 수 있는 새로운 접근이라고 생각한다. 또한 이러한 유체역학적 접근은 전기막 담수화뿐만 아니라, 다양한 막 공정에 필요하며, 앞으로 첨단 유동 가시화 기술 및 전산모사 기법을 통해 활발한 연구가 진행될 것으로 기대된다.