

유도용액으로 비료를 사용한 정삼투 해수담수화에서 유도용액의 성능 평가

정 남 조* · 김 승 건 · 이 호 원[†]

제주대학교 생명화학공학과, *한국에너지기술연구원 제주글로벌연구센터
(2014년 10월 1일 접수, 2014년 10월 17일 수정, 2014년 10월 21일 채택)

Evaluating the Performance of Draw Solutions in Forward Osmosis Desalination Using Fertilizer as Draw Solution

Namjo Jeong*, Seung-Geon Kim, and Ho-Won Lee[†]

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University
*Jeju Global Research Center, Korea Institute of Energy Research

(Received October 1, 2014, Revised October 17, 2014, Accepted October 21, 2014)

요 약: 유도용액으로 비료를 사용하는 정삼투식 해수담수화에서 유도용액의 성능을 평가하였다. 일반적으로 많이 사용되는 비료 중에서 삼투압, 용해도 및 pH 등을 고려하여 NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl, KNO_3 및 KHCO_3 를 유도용액 후보군으로 선정하였다. 수투과선속, 질소와 인의 역용질선속 및 비역용질선속을 측정하여 유도용액의 성능을 평가하였다. KCl은 본 연구에서 선정된 유도용액 중에서 가장 높은 수투과선속을 나타낸 반면에 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 는 가장 낮은 수투과선속을 나타내었다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 가장 낮은 역용질선속 및 비역용질선속을 보였으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{KNO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 순서로 역용질선속 및 비역용질선속이 증가하였다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비록 다른 유도물질에 비해 수투과선속이 낮으나 비료의 주요 성분인 질소와 인을 모두 포함하고 있을 뿐만 아니라 질소와 인의 역용질선속 및 비역용질선속이 다른 유도물질에 비해 매우 낮으므로 FDFO (fertilizer drawn forward osmosis)에서 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: This study is to evaluate the performance of draw solutions in forward osmosis desalination using fertilizer as draw solution. Considering osmotic pressure, solubility, and pH, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl, KNO_3 , and KHCO_3 were screened from a comprehensive lists of fertilizer. Their performance were evaluated in terms of pure water permeate flux, reverse solute flux, and specific reverse solute flux for nitrogen and phosphorus. KCl showed the highest pure water permeate flux among the selected fertilizers while $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ draw solution had the lowest flux. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ showed the lowest reverse solute flux and specific reverse solute flux for nitrogen followed by $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KNO_3 , and NH_4NO_3 . Although the pure water permeate flux of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is lower than the other draw solutions, because it contains both nitrogen and phosphorus, and have the lowest reverse solute flux and specific reverse solute flux, it is a promising candidate as draw solution for forward osmosis desalination.

Keywords: forward osmosis, fertilizer, desalination, pure water permeate flux, reverse solute flux

1. 서 론

물 부족현상은 물 부족 국가인 우리나라뿐만 아니라 거의 모든 나라에서 큰 사회적 문제로 대두되고 있다. 물 부족현상을 해결하기 위한 가장 적극적인 방법은 지

구상에 존재하는 물의 약 97%를 차지하는 해수를 담수로 만드는 해수담수화 방법이다[1]. 또한 세계 담수 공급량의 약 70%는 농업용수로 사용[2]하고 있으나 용도별 해수담수화 방법은 큰 차이가 없다. 따라서 농업용수에 특성화되어 있으면서 효율적이고 경제적인 농업용수용 해수담수화 기술의 개발이 필요하다.

해수담수화 기술은 크게 증발법과 역삼투법으로 구

[†]Corresponding author(e-mail: hwlee@jeju.ac.kr)

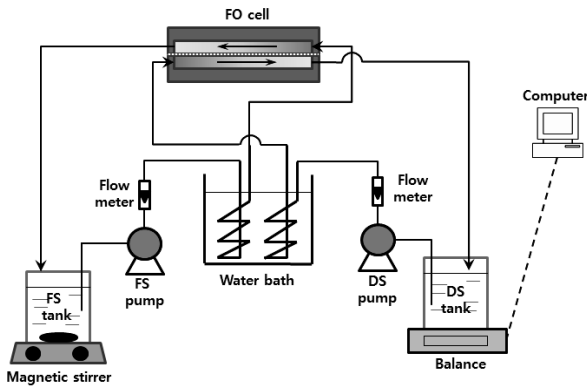


Fig. 1. Schematic diagram of FDFO system.

분된다. 해수담수화 방법 중에서 증발법은 수자원이 부족한 중동지역에서 수십년 전부터 이용되어 오고 있지만 설치 면적이 많이 요구되고 에너지 소비가 크다는 단점이 있다. 역삼투법은 역삼투막을 이용하여 염수 쪽에서 고압을 가하여 담수를 얻는 방법으로서 증발법에 비하여 적은 에너지 소비량이 적고 공정이 단순하며 자동화가 용이하여 해수담수화 공법 중 가장 간단하면서 효과적인 방법으로 여겨왔다[3]. 그러나 역삼투법은 고압이 필요하고 막의 오염을 최소화하기 위한 전처리 공정의 필요성 등의 문제점이 있어 이를 대체할 수 있는 해수담수화 기술이 필요하다[4,5].

정삼투(forward osmosis, FO) 공정에서는 원수보다 삼투압이 높은 용액을 유도용액으로 사용하여 삼투압 차에 의해 원수로부터 유도용액으로 담수가 투과되므로 역삼투 공정에 비해 에너지 소요가 적어 최근에는 정상투를 이용한 해수담수화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 정삼투 공정에서는 유도용액의 회수 및 재사용을 위한 분리공정이 추가적으로 필요하며, 유도용액의 회수에 어려움이 있다[6]. 반면에 고농도 비료 농축액을 유도용액으로 사용하는 정삼투, 일명 FDFO (fertilizer drawn forward osmosis)에 의한 담수화 기술은 담수화에 의해 회석된 비료용액을 별도의 분리공정 없이 적하시비(fertigation)의 형태로 직접 농업에 활용할 수 있으므로 유도용액의 회수 및 재사용을 위한 분리공정이 불필요할 뿐만 아니라 에너지 비용을 획기적으로 줄일 수 있다[7,8].

FDFO에 대한 연구는 최근에 성능이 좋은 FO 막이 개발되고, 에너지를 획기적으로 줄일 수 있는 해수담수화 방식으로 FDFO가 인식되기 시작하면서 최근에야 관심을 갖고 이루어지고 있다. 호주 UTS (University of

Technology Sydney)의 Shon 교수팀에서는 저농도의 인공 염수를 대상으로 여러 가지 비료성분에 따른 순수 투과선속과 역방향 용질 확산 등에 대한 연구를 진행하였다[7,8]. 또한 Jeong 등[9]은 혼합비료를 유도용액으로 사용한 정삼투 해수담수화에서 해수담수화 성능에 대한 유도용액의 농도의 영향을 연구하였다.

본 연구는 유도용액으로 비료를 사용한 해수담수화에서 유도용액의 성능평가를 하기 위한 연구이다. 본 연구에서는 고농도의 인공해수를 대상으로 하였으며, 그 결과를 탈이온수를 대상으로 하였을 때와 비교하였다. 유도용액으로서는 삼투압, 용해도 및 pH 등을 고려하여 NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl , KNO_3 및 KHCO_3 를 사용하였으며, 이들의 성능평가를 위하여 유도용액의 농도에 따른 순수 플럭스, 역용질확산(reverse solute flux) 및 비역용질확산(specific reverse solute flux)를 측정하고 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험장치

연구에 사용된 FDFO 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. FO 막을 사이에 두고 공급용액(feed solution, FS)과 유도용액(draw solution, DS)이 77 mm (L) × 26 mm (W) × 3 mm (D)인 채널로 각각 흐르도록 25 mm 두께의 아크릴판으로 제작하였으며, 막면적은 $2.002 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이 되도록 하였다. 공급용액은 FO 막의 윗면으로 흐르게 하였고, 유도용액은 FO 막의 밑면으로 공급용액과 향류로 흐르게 하였다. FS와 DS는 2개의 기어펌프(WT3000-1JA, Baoding Longer Precision Pump Co., Ltd, China)를 이용하여 FDFO 셀에 공급하였다. FDFO 셀의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 항온조(M20, LAUDA, Germany)를 이용하였으며, 운전 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하였다.

본 연구에 사용된 FO 막은 HTI사에서 제조한 cellulose triacetate (CTA) 재질의 평막(OsMemTM CTA-ES)으로써 조작 조건은 Table 1과 같다.

2.2. 실험방법

아크릴 재질의 FS 및 DS 탱크에 FS 및 DS를 각각 2 L씩 채우고, 기어펌프를 사용하여 FDFO 셀 내로 FS 및 DS를 각각 공급하였다. FS와 DS는 각각 550 mL/min의 일정한 유량으로 향류로 흐르도록 하였으며,

Table 1. Operating Limits and Guidelines of FO Membrane Used

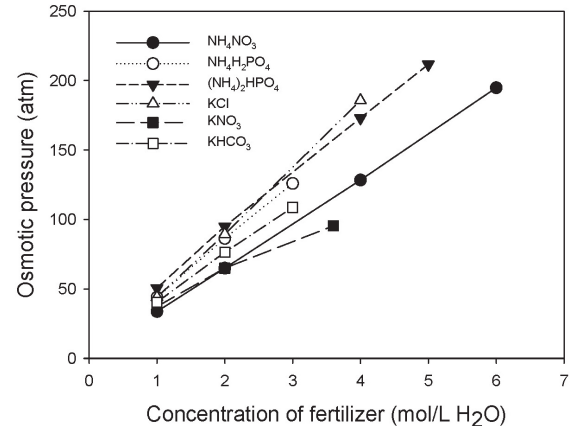
Membrane type	CTA (cellulose triacetate) with embedded polyester screen support
Maximum operating temperature	71°C
Maximum transmembrane pressure	70 kPa
pH range	3 to 8
Maximum chlorine	2 ppm
Cleaning guideline	Use only cleaning chemicals approved for CA/CTA RO membranes

Table 2. Operation Condition of FDFO Test

Membrane area	$2.002 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Flow rate of FS and DS	550 mL/min
Temperature	$25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Initial volume of FS and DS	2 L
Flow direction of FS and DS	Counter current
Operation time	4 hr

셀을 지난 용액은 각각 FS 및 DS 탱크로 순환되도록 하였다. FDFO 실험을 하기 전에 FS 및 DS를 각각 30 분간 순환시켜 용액의 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시킨 후에 실험을 수행하였으며, 운전은 4시간 동안 실시하였다. Table 2에 본 연구의 운전조건을 자세히 나타내었다. 투과선속(permeate flux)은 DS 탱크 내의 DS 질량 변화로부터 측정하였다. DS의 질량 변화를 3 분 간격으로 온라인에 의해 컴퓨터에 연결된 전자저울을 이용하여 연속적으로 기록하고, 이를 부피로 다시 환산하여 계산하였다. 모든 실험은 2회 이상 실험을 실시하였고, 그 결과치는 평균값을 사용하였다.

본 연구에 사용된 FS로는 DI (deionized) water와 해수 용액을 각각 제조하여 사용하였으며, DS에 사용된 유도용질로는 질산암모늄[NH_4NO_3], 인산이수소암모늄[$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$], 인산암모늄[$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$], 염화칼륨[KCl], 질산칼륨[KNO_3] 및 탄산수소칼륨[KHCO_3]를 사용하였다. 본 연구에 사용된 유도물질은 Samchum Co.(Korea)의 1급 시약을 사용하였으며, 각 유도용질의 용해도 및 pH 등의 물리화학적 성질을 Table 3에 각각 나타내었

**Fig. 2.** Variation of osmotic pressure of the different draw solutions at various concentration.

다. 이때 각 유도용질의 용해도 값은 Perry's chemical engineers' handbook[10]으로부터 구하였고, 각 유도용질의 pH는 OLI Stream Analyser 3.2을 이용하여 유도용액의 농도가 2 mol/L H_2O 일 때에 계산한 결과를 각각 사용하였다.

2.3. 분석방법

DS와 FS의 삼투압은 OLI Stream Analyser 3.2 (OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 이용하여 계산하였다. 또한 DS에 함유된 유도용질이 공급용액으로 이동하는 역용질선속(reverse solute flux, RSF)을 측정하기 위하여 실험이 종료된 후에 FS에 존재하는 질소 및 인 성분을 각각 분석하였다. 질소(N)와 인(P) 성분은 분광광도계인 DR-5000 (HACH, USA)를 이용하여 persulfate digestion method (Method 10072, HACH, USA)와 ascorbic acid method (Method 8048)로 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유도용액의 선정 및 삼투압

비료로 사용되는 유도용액을 선정할 때 우선적으로 고려할 사항은 유도용액이 곡물의 필수 영양분(N, P 및 K)을 함유하고 있어야 하고, 삼투압과 물에서의 용해도가 높아야 한다. 또한 본 연구에 사용된 CTA 막의 적정 pH는 3에서 8이므로 가능한 이 범위를 넘지 않아야 한다. 본 연구에서는 이러한 조건을 만족하는 유도용질로서 질산암모늄[NH_4NO_3], 인산이수소암모늄[$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$], 인

Table 3. List of Selected Chemical Fertilizers Used for Draw Solution, and their Chemical and Physical Properties

Name of fertilizer	Chemical formula	Molecular weight	Purity (%)	Maximum solubility at 20°C (mol/L H ₂ O)	pH at 2 mol/L H ₂ O
Ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃	80.04	99.8	24.0	4.87
Monoammonium phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	115.03	98.0	3.5 ^{a)}	4.01
Diammonium phosphate	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132.06	99.0	9.9 ^{b)}	7.74
Potassium chloride	KCl	74.54	99.5	4.6	6.95
Potassium nitrate	KNO ₃	101.10	99.0	3.1	6.95
Potassium hydrogen carbonate	KHCO ₃	100.12	99.0	3.3	7.84

^{a)} D. R. Lide, "Handbook of chemical and physics" 84th ed., p. 40, CRC press, London (2004)

^{b)} Solubility at 15°C

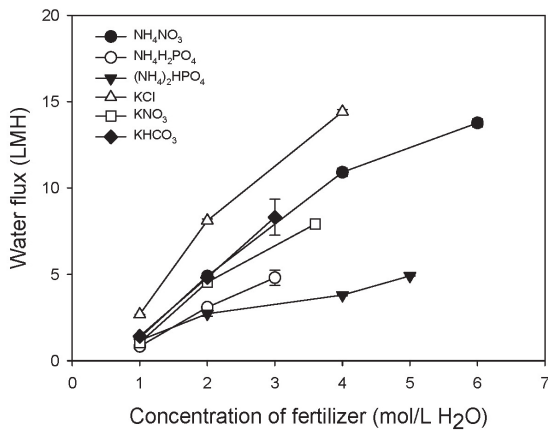


Fig. 3. Variation of experimental water flux of each draw solutions as a function of the concentration of DS.

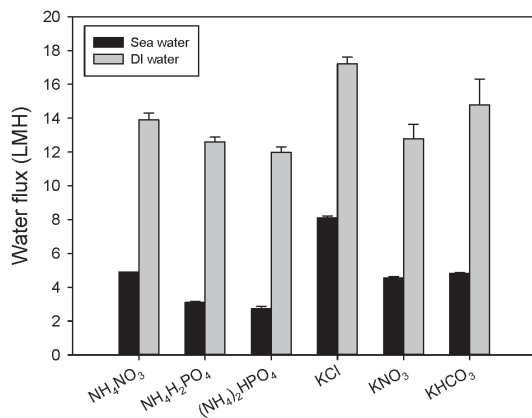


Fig. 4. Water flux using DI water and sea water as FS at 2 molality of each DS.

산암모늄[(NH₄)₂HPO₄], 염화칼륨[KCl], 질산칼륨[KNO₃] 및 탄산수소칼륨[KHCO₃]을 선정하였으며, 이 유도용질

들의 농도변화에 따른 삼투압을 OLI Stream Analyser를 이용하여 계산하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

모든 유도용액에서 농도가 증가함에 따라 삼투압은 거의 선형적으로 증가하였다. 유도용액의 농도가 2 mol/L H₂O일 때, 유도용액의 삼투압은 (NH₄)₂HPO₄ > KCl > NH₄H₂PO₄ > KHCO₃ > NH₄NO₃ > KNO₃의 순서로 크게 나타났으나, 유도용액의 농도가 4 mol/L H₂O 일 경우에는 (NH₄)₂HPO₄이 KCl보다 작게 나타났다. 이러한 이유는 (NH₄)₂HPO₄이 농도가 증가함에 따라 이온으로의 해리가 적게 일어나기 때문으로 판단된다.

3.2. 수투과선속

해수를 공급용액으로 사용하고 선택된 6개의 비료성분을 유도물질로 각각 사용하였을 때, 유도용액의 농도 변화에 따른 투과선속 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 유도용액의 종류에 관계없이 유도용액의 농도가 증가함에 따라 투과선속은 증가하였으나, 농도변화에 따른 투과선속의 증가율은 농도변화에 따른 삼투압의 증가율보다 작았다.

공급용액을 각각 해수 및 탈이온수로 하고 유도용액의 농도를 2 몰랄농도(molality)로 하였을 때, 선택된 6개의 유도용액에 의한 수투과선속을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 공급용액을 해수로 하였을 때, KCl이 8.11 LMH로 가장 높았으며, (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄가 각각 2.72 LMH 및 3.10 LMH로 가장 낮았다. 유도용액을 각각 NH₄NO₃, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, KCl, KNO₃ 및 KHCO₃를 사용하였을 때, 해수의 수투과선속은 탈이온수의 수투과선속에 비해 각각 64.7, 75.4, 77.5, 52.9, 64.8% 및 67.6% 감소하였다.

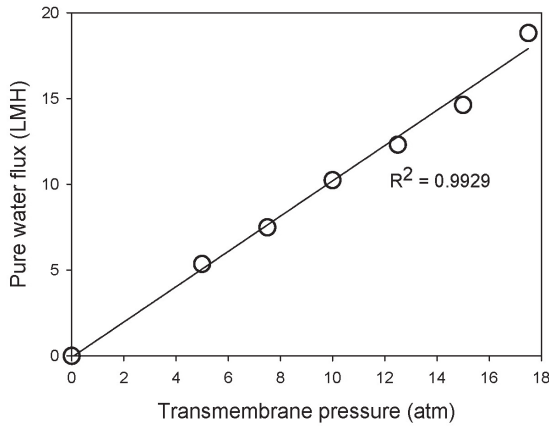


Fig. 5. Pure water permeability test of FO membrane.

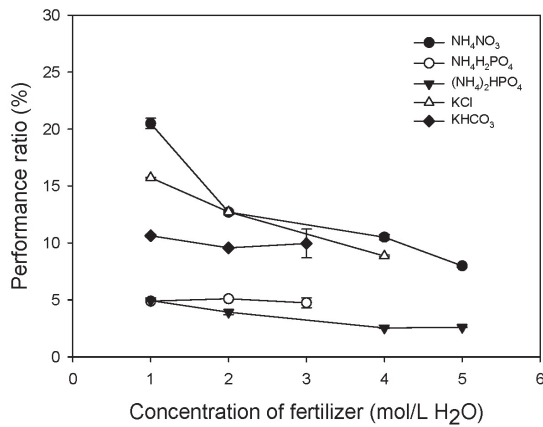


Fig. 6. Variation of performance ratio of each draw solutions as a function of the concentration of DS.

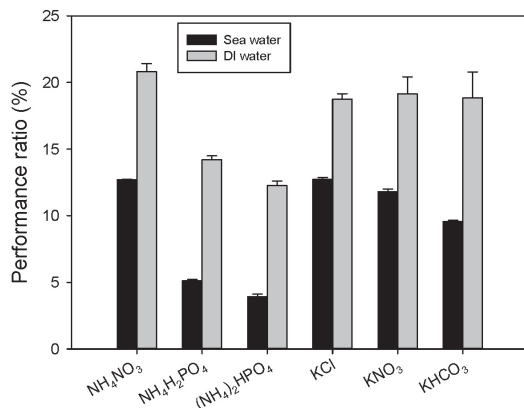


Fig. 7. Performance ratio using DI water and sea water as FS at 2 molality of each DS.

FO 막의 이론적인 투과선속(J_{the})은 두 용액사이의 삼투압 차에 의하여 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서

π_{DS} 와 π_{FS} 는 각각 유도용액(DS)과 공급용액(FS)의 삼투압이고, A_p 는 막투과계수(membrane permeability coefficient)이며, σ 는 반사계수(reflecton coefficient)이다.

$$J_{the} = A_p \sigma (\pi_{DS} - \pi_{FS}) \quad (1)$$

막투과계수는 가압 셀을 이용하여 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 압력차 변화에 따른 수투과선속 변화를 측정하여 Fig. 5의 직선관계식으로부터 구하였으며, 막투과계수 값은 1.029 L/(m² · hr · atm)이었다. 또한 FO 막의 실제 염배제(salt rejection)율은 95% 이상이지만, 본 연구에서는 100% 배제로 가정하여 이론적 투과선속을 계산하였다.

한편 PR (performance ratio)은 이론적인 수투과선속(J_{the})에 대한 실험에 의해 측정된 수투과선속(J_{exp})의 비를 백분율(%)로 나타낸 값으로 식 (2)와 같이 정의된다.

$$PR (\%) = \frac{J_{exp}}{J_{the}} \times 100 \quad (2)$$

각 유도용액의 농도 변화에 따른 PR 값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 각 유도용액의 농도가 증가함에 따라 PR은 감소하였으나, 농도 증가에 따른 감소폭은 감소하였다. 이와 같은 PR의 감소현상은 농도분극, 그 중에서도 내부농도분극(internal concentration polarization)에 기인한 것으로 알려져 있다[11,12]. 유도용액의 농도가 증가함에 따라 PR이 감소하는 것은 내부농도분극이 증가하기 때문으로 판단된다. 즉 내부농도분극이 수투과선속을 감소시키는 가장 중요한 인자이며, 내부농도분극 현상은 막 양단간의 유효 압력차를 감소시켜 결과적으로 수투과선속이 감소한다.

공급용액을 각각 해수 및 탈이온수로 하고 유도용액의 농도를 2 몰랄농도(molality)로 하였을 때, 선택된 6개의 유도용액에 의한 PR을 각각 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 공급용액을 해수로 하였을 때, KCl과 NH₄NO₃이 모두 12.7%로 가장 높았으며, (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄가 각각 3.9% 및 5.1%로 가장 낮았다. 확산계수는 분자량에 반비례 한다. (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄의 PR이 낮은 것은 다른 유도물질에 비해 분자량이 크기 때문이며, 분자량은 내부농도분극에 영향을 주는 주요 인자임을 알 수 있다.

또한 모든 유도용액에서 해수의 PR이 탈이온수의

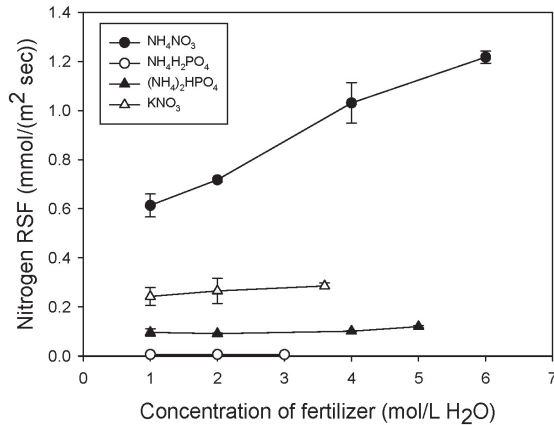


Fig. 8. Variation of nitrogen RSF of each draw solutions as a function of the concentration of DS.

PR에 비해 낮게 나타났다. 유도용액을 각각 NH₄NO₃, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, KCl, KNO₃ 및 KHCO₃를 사용하였을 때, 해수의 PR은 탈이온수의 PR에 비해 각각 38.9, 64.0, 68.1, 32.0, 38.4% 및 49.2% 감소하였다.

3.3. 역용질선속(reverse solute flux)과 비역용질선속(specific reverse solute flux)

유도용액(DS) 내의 용질이 공급용액(FS)으로 이동하는 정도를 분석하기 위하여 역용질선속(reverse solute flux, RSF, J_s)을 구하였다. 특히 질소와 인을 함유하고 있는 비료를 유도용액으로 사용할 때 질소와 인의 역용질선속은 매우 중요하다. 질소와 인은 부영양화를 일으키는 주 물질이기 때문이다. 따라서 FDFO에서 유도용액의 성능을 평가할 때 역용질선속의 조사는 매우 중요하다.

역용질선속은 식 (3)을 이용하여 계산하였다. 여기에서, 2.0은 FS의 초기 부피(L), T는 운전시간(hr), ΔV는 운전시간 동안 FS에서 DS로 이동한 물의 전체 부피(L), C_s는 실험이 종료된 후에 FS 내에 존재하는 유도물질의 농도(mmol/L)이며, A는 FO 막의 단면적(m²)이다. 이때 식 (3)에 의해 계산된 역용질선속의 단위는 mmol/m²·hr로 표현된다.

$$J_s = \frac{(2.0 - \Delta V) \times C_s}{A \times T} \quad (3)$$

본 연구에서 선택된 6개의 유도용질(비료) 중에서 질소성분이 존재하는 NH₄NO₃, KNO₃, (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄에 대하여 유도용액의 농도 변화에 따른 질

소의 역용질선속 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

유도용액의 농도가 증가함에 따라 역용질선속은 증가하였다. 또한 질소 성분의 역용질선속은 NH₄H₂PO₄ < (NH₄)₂HPO₄ < KNO₃ < NH₄NO₃의 순서로 작게 나타났다. NH₄NO₃의 역용질선속이 가장 높게 나타난 이유는 수화반경(hydrated diameter)이 작은 NH₄⁺ 이온과 NO₃⁻ 이온으로 구성되어 있기 때문이다. 또한 NH₄NO₃이 2 몰랄농도에서는 완전히 해리되지 않는데, 이와 같이 해리되지 않은 물질은 이온보다 높은 역용질확산율을 갖기 때문이다[13].

한편 암모니아성 질소는 수용액의 pH에 따라 암모늄(NH₄⁺) 이온 또는 암모니아(NH₃) 형태로 수용액에 존재한다[14]. 즉, 암모니아성 질소는 수용액의 pH가 7보다 낮으면 주로 암모늄 이온 형태로 존재하고, pH 증가에 따라 암모니아 농도가 증가하여 pH가 12보다 높은 수용액에서는 주로 암모니아 형태로 존재한다. 그런데 Table 2에 나타난 바와 같이 (NH₄)₂HPO₄와 NH₄H₂PO₄ 2 몰랄농도 용액의 pH는 각각 7.74와 4.01로 각각 약알칼리성과 산성이므로 NH₄H₂PO₄ 수용액의 질소 성분 대부분은 암모늄 이온 형태로 존재하고, (NH₄)₂HPO₄ 수용액은 암모늄 이온과 암모니아 형태로 질소가 공존한다. 따라서 NH₄H₂PO₄ 수용액에서 질소의 역용질선속이 (NH₄)₂HPO₄ 수용액보다 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

FDFO에서 유도용액의 역용질선속이 작고 수투과선속이 클수록 우수한 성능을 갖고 있는 유도용액이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 역용질선속과 수투과선속을 동시에 비교할 수 있도록 비역용질선속(specific reverse solute flux, SRSF)을 식 (4)와 같이 수투과선속(J_{exp})에 대한 역용질선속의 비로서 정의하고, 이를 유도용액의 평가에 사용하였다.

$$SRSF = \frac{J_s}{J_{exp}} \quad (4)$$

유도용액의 농도 변화에 따른 질소성분의 비역용질선속 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 유도용액에서 유도용액의 농도가 증가함에 따라 비역용질선속은 감소하였다. 그 이유는 유도용액의 농도가 증가함에 따라 역용질선속과 수투과선속은 모두 증가하나, 유도용액 농도의 증가에 따른 수투과선속의 증가율이 농도 증가에 따른 역용질선속의 증가율보다 더 크기 때문이다.

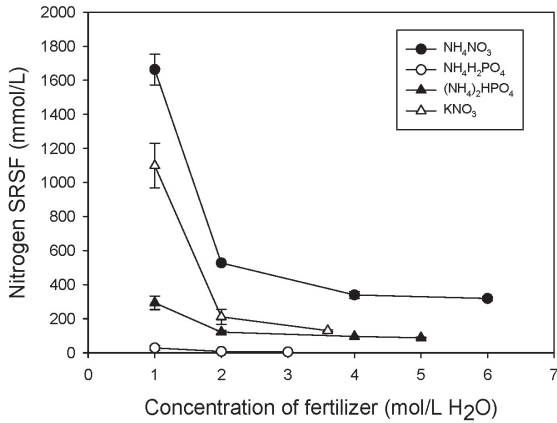


Fig. 9. Variation of nitrogen SRSF of each draw solutions as a function of the concentration of DS.

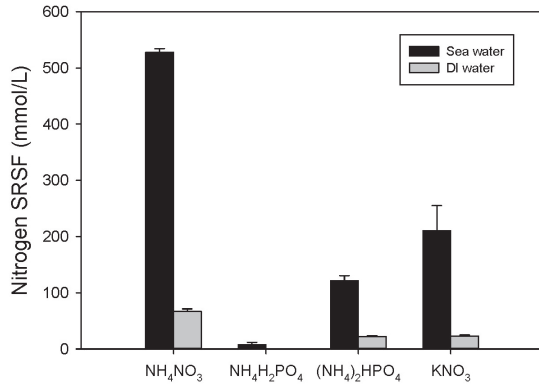


Fig. 10. Nitrogen SRSF of each draw solutions using DI water and sea water as FS at 2 molality of DS.

또한 질소성분의 비역용질선속은 질소의 역용질선속과 동일하게 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{KNO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 순서로 작게 나타났다. Fig. 10에는 공급용액을 각각 해수 및 탈이온수로 하고, 유도용액의 농도를 2 몰랄농도로 하였을 때, 유도용질의 종류에 따른 질소성분의 비역용질선속을 나타내었다. 탈이온수를 공급용액으로 하였을 때도 해수를 공급용액으로 하였을 때와 동일하게 질소성분의 비역용질선속은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{KNO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 순서로 작게 나타났다.

공급용액을 각각 해수 및 탈이온수로 하고, 유도용액의 농도를 2 몰랄농도로 하였을 때, 유도용질의 종류에 따른 인성분의 역용질선속 및 비역용질선속을 각각 Figs. 11, 12에 나타내었다. 공급용액으로 해수를 대상으로 하였을 경우 탈이온수에 비해 역용질선속 및 비역

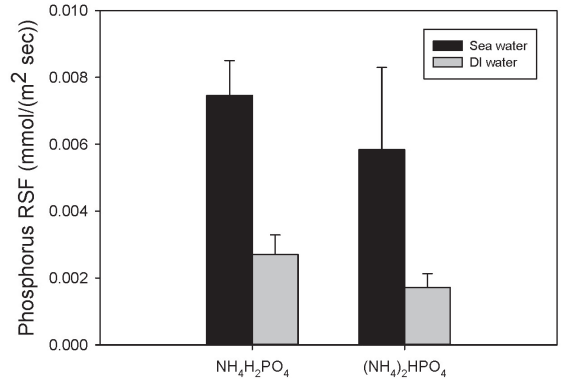


Fig. 11. Phosphorus RSF of each draw solutions for DI water and sea water as FS at 2 molality of DS.

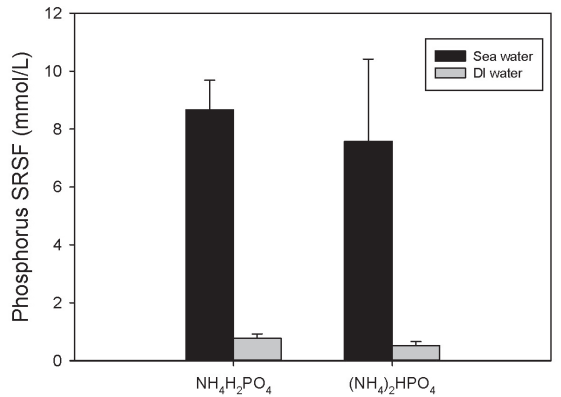


Fig. 12. Phosphorus SRSF of each draw solutions for DI water and sea water as FS at 2 molality of DS.

용질선속은 크게 증가하였다. 또한 질소 성분의 역용질선속 및 비역용질선속에 비해 상대적으로 매우 작은 값을 나타내었다. 질소 성분에 비해 인성분의 역용질선속과 비역용질선속이 낮은 이유는 PO_4^{3-} 의 수화반경이 NH_4^+ 이온 및 NO_3^- 이온의 수화반경보다 크기 때문으로 판단된다[12].

또한 약알칼리 상태에서는 FO 막은 약한 음전하를 갖는다[15]. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2 몰랄농도 용액은 약알칼리성이므로 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 수용액에서는 FO 막이 약한 음전하를 갖게 되고, PO_4^{3-} 이온에 대한 반발이 더 크기 때문에 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 수용액에서 인의 역용질선속이 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 수용액에서 인의 역용질선속보다 낮은 것으로 판단된다.

따라서 앞의 결과들을 종합적으로 판단할 때, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비록 다른 유도물질에 비해 수투과선속은 작으나 비료의 주요 성분인 질소와 인을 모두 포함하고 있을 뿐만 아

나라 질소와 인의 역용질선속 및 비역용질선속이 다른 유도물질에 비해 매우 작으므로 FDFO에서 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 유도용액으로 비료를 사용한 해수담수화에서 유도용액의 성능평가를 하기 위한 연구이다. 유도용액은 삼투압, 용해도 및 pH 등을 고려하여 NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl , KNO_3 및 KHCO_3 를 선정하였으며, 이들의 해수담수화 성능평가를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유도용액의 종류에 관계없이 유도용액의 농도가 증가함에 따라 수투과선속은 증가하였으나, 농도변화에 따른 수투과선속의 증가율은 농도변화에 따른 삼투압의 증가율보다 작았다.

2) 해수를 대상으로 유도용액의 농도를 2 몰랄농도 (molality)로 하였을 때, KCl 의 수투과선속이 8.11 LMH로 가장 높았으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 각각 2.72 LMH 및 3.10 LMH로 가장 낮았다.

3) 해수를 대상으로 유도용액의 농도를 2 몰랄농도 (molality)로 하였을 때, KCl 과 NH_4NO_3 의 PR이 모두 12.7%로 가장 높았으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 각각 3.9% 및 5.1%로 가장 낮았다.

4) 유도용액의 농도가 증가함에 따라 질소의 역용질선속은 증가하고, 비역용질선속은 감소하였으며, 질소 성분의 역용질선속 및 비역용질선속은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{KNO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 순서로 작게 나타났다.

5) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비록 다른 유도물질에 비해 수투과선속은 작으나 비료의 주요 성분인 질소와 인을 모두 포함하고 있을 뿐만 아니라 질소와 인의 역용질선속 및 비역용질선속이 다른 유도물질에 비해 매우 작으므로 FDFO에서 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B4-2452)으로 수행한 결과입니다.

Reference

1. S. H. Kim, J. G. Lee, and W. S. Kim, "A Numerical study for the maximizing water vapor flux and thermal efficiency in direct contact membrane distillation (DCMD) process", *Membrane Journal*, **22**, 369 (2012).
2. L. A. Hoover, W. A. Phillip, A. Tiraferri, N. Y. Yip, and M. Elimelech, "Forward with osmosis: emerging applications for greater sustainability", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9824 (2011).
3. H. Ahn, J. Kim, and Y. N. Kwon, "Preparation of cellulose acetate membrane and its evaluation as a forward osmosis membrane", *Membrane Journal*, **24**, 136 (2014).
4. C. H. Boo, "Investigation of fouling behavior in forward osmosis (FO) for seawater desalination and wastewater reclamation", M.S. Dissertation. Korea University, Seoul (2010).
5. T. S. Chung, S. Zhang, K. Y. Wang, J. Su, and M. M. Ling, "Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow", *Desalination*, **287**, 78 (2012).
6. S. H. Ahn, I. C. Kim, D. H. Song, J. Jegal, Y. N. Kwon, and H. W. Rhee, "Pore structure and separation properties of thin film composite forward osmosis membrane with different support structures", *Membrane Journal*, **23**, 251 (2013).
7. S. Phuntsho, H. K. Shon, T. Majeed, I. E. Saliby, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, S. Hong, and S. Lee, "Blended fertilizers as draw solutions for fertilizer-drawn forward osmosis desalination", *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 4567 (2012).
8. S. Phuntsho, H. K. Shon, S. Hong, S. Lee, and S. Vigneswaran, "A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions", *J. Membr. Sci.*, **375**, 172 (2011).
9. N. Jeong, S. G. Kim, D. K. Kim, and H. W. Lee, "The effect of draw solution concentration on forward osmosis desalination performance using blended fertilizer as draw solution", *Membrane*

- Journal*, **25**, 343 (2013).
10. R. H. Perry and D. W. Green, "Perry's chemical engineers' handbook", 7th ed., pp. 121-123, McGraw Hill, New York (1997).
 11. C. Y. Tang, Q. She, W. C. L. Lay, R. Wang, and A. G. Fane, "Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration", *J. Membr. Sci.*, **354**, 123 (2010).
 12. Y. Xu, X. Peng, C. Y. Tang, Q. S. Fu, and S. Nie, "Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retard osmosis performance in a spiral wound module", *J. Membr. Sci.*, **348**, 298 (2010).
 13. N. T. Hancock and T. Y. Cath, "Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6769 (2009).
 14. Metcalf and Eddy, "Wastewater engineering: Treatment and reuse", 4th ed., p. 62, McGraw Hill, New York (2004).
 15. A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Childress, "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications", *J. Membr. Sci.*, **364**, 233 (2010).