

정삼투 공정 적용에 적합한 유도 용질의 조건과 최근 동향

전 병 문 · 한 상 우 · 김 유 경 · 누엔티팡나 · 박 형 규 · 권 영 남[†]

울산과학기술대학교 도시환경공학부
(2015년 3월 17일 접수, 2015년 4월 8일 수정, 2015년 4월 12일 채택)

Conditions for Ideal Draw Solutes and Current Research Trends in the Draw Solutes for Forward Osmosis Process

Byung-Moon Jun, Sang-Woo Han, Yu-Kyung Kim, Nguyen Thi Phuong Nga, Hyung-Gyu Park, and Young-Nam Kwon[†]

School of Urban & Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 689-798, Korea

(Received March 17, 2015, Revised April 8, 2015, Accepted April 12, 2015)

요 약: 인구의 급속한 증가, 한정된 식수 자원의 오염 등으로 인하여 인류에게 필수적인 물이 점점 부족해지고 있다. 깨끗한 물을 얻기 위해 분리막 공정을 이용한 수처리 방식이 널리 사용되고 있으며, 분리막 공정 중 하나인 정삼투 공정은 고압펌프 없이 구동이 가능하다. 정삼투 공정이 높은 수투과도를 가지기 위해서는 내부 농도 분극 현상 및 Reverse salt flux를 적게 일으키는 유도 용질 개발이 필요하며, 회석된 유도 용액에 포함된 유도 용질의 경제적인 회수 방법 개발 또한 필요하다. 현재까지는 60°C 가량에서 회수가 가능한 NaHCO₃와 같은 무기 유도 용질, 음료수 생산이 가능한 sucrose와 같은 유기 유도 용질, 자기장을 이용해 회수가 가능한 magnetic nanoparticle과 같은 유도 용질들이 개발되어 보고되었다. 또한, 이러한 정삼투 원리를 이용하여 해수 담수, 폐수처리, 단백질 정제, 압력 지연 삼투 이용한 에너지 생산, 관개를 위한 농축된 비료 회석, 바이오 연료를 위해 폐수로부터 조류를 키우는 공정과 같은 분야에 적용될 수 있다. 본 논문에서는 정삼투 공정에 영향을 주는 유도용액의 특성과 이상적인 조건, 여러 가지 유도 용질 및 유도용질의 회수 방법, 정삼투 공정의 적용 분야를 여러 논문 내용들을 바탕으로 정리하였다.

Abstract: Water is an essential resource for humans, but fresh water becomes scarce due to population growth and contamination of limited resources. Membrane technology has been widely used for water treatment, and forward osmosis is a process which does not need high hydraulic pressure for the operation. However, there are needs for (1) development of novel draw solutes causing low internal concentration polarization and reverse salt flux for high water flux, and (2) development of economic recovery method of the draw solutes in the diluted draw solution. Previous researches on the draw solute include NaHCO₃ which can be regenerated by about 60°C heating, sucrose which can make potable water without additional process, and magnetic nanoparticles which can be regenerated by external magnetic field. Using the principles of forward osmosis process, sea water desalination, wastewater treatment, refinement of proteins, energy generation using pressure retarded osmosis process, preparation of diluted fertilizer, and growing algae for biofuel can be conducted. This paper summarizes characteristics of ideal draw solutes, recovery method of the draw solutes, and various application examples.

Keywords: Forward osmosis, draw solutes, membrane, performance

1. 서 론

물은 인류에게 필수적인 자원이지만, 인구의 급속한 증가, 환경오염 그리고 한정된 식수 자원으로부터 도래

될 물 부족에 따른 문제들에 대한 우려가 계속 되어 오고 있다. 환경오염에 관한 예로는, 고형화 폐기물 방출, 인구가 많은 지역에서의 생활 용수 방출, 산업과 농업 기술 이용 중에 사용되는 화학 약품 배출 등이 있으며

[†]Corresponding author(e-mail: kwonyn@unist.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-1740-7723>)

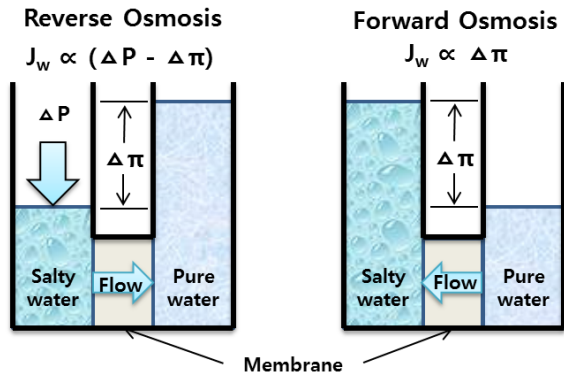


Fig. 1. Schematic diagram of RO and FO process.

이러한 이유로 수질 오염이 발생된다[1]. 깨끗한 물을 얻을 수 있는 방법 중 하나로 역삼투(Reverse osmosis) 분리막 공정이 널리 운용되고 있으며[2], 이는 분리막 기술이 발전됨에 따라 운전 및 유지 비용이 줄어들었기 때문이다[3]. 하지만, 이러한 역삼투 분리막 공정은 고압 펌프를 이용하여 큰 압력을 주어야 운전이 가능하기에 [4], 여전히 많은 에너지가 요구되고 있으며 낮은 회수율 때문에 저 에너지 막분리 기술이 요구되고 있다[5].

정삼투(Forward osmosis) 공정은 삼투압이 낮은 공급 용액(Feed solution)과, 삼투압이 높은 유도용액(Draw solution)이 분리막 사이에 접해 두고 있을 때 발생하는 삼투압 차이에 의해 삼투압이 낮은 공급용액이 삼투압이 높은 유도용액 쪽으로 용매인 물이 이동하는 현상을 이용한다. 예를 들어, 삼투압이 높은 해수를 삼투압이 낮은 강물과 분리막을 사이에 접해 두고 있을 때, 삼투압이 낮은 강물이 삼투압이 높은 해수 쪽으로 삼투압 차이만큼 물이 이동하는 원리이다. 이러한 원리를 이용하면, 해수보다 삼투압이 높은 유도용액을 이용하여 해수로부터 순수를 얻을 수 있고, 이후 유도용액에서 유도용질을 분리하게 되면 담수를 얻을 수 있다. 기존의 역삼투와 정삼투 공정의 개념도는 Fig. 1과 같다. 기존의 역삼투 공정과 달리, 정삼투 공정은 큰 압력이 필요 없이 구동이 가능하며, 이에 역삼투 공정보다 상대적으로 분리막 파울링 문제가 덜하다는 장점이 있다[6].

하지만, 이러한 장점들을 가진 정삼투 공정을 운용하기 위해서는 적절한 유도용액과 그 유도용질의 회수 방법이 필요하기에, 본 연구에서는 정삼투 공정에 영향을 주는 유도용액의 특성과 이상적인 조건, 여러 가지 유도용액 및 유도용질의 회수 방법, 정삼투 공정의 응용 가능 분야를 여러 논문 내용들을 바탕으로 정리하였다.

2. 정삼투 공정에 영향을 주는 유도용액의 물리 화학적 특성

유도 용액은 정삼투 공정의 구동력을 유발시키기 때문에 적절한 유도 용액의 선택이 정삼투 공정의 성능을 결정한다. 유도 용액의 기본적인 주요 특성은 높은 용해도에 기인하여 공급 용액보다 높은 삼투압이 된다.

이상적인 묽은 용액의 삼투압(π)은 Van't Hoff의 이론을 기초로 하며 식은 다음과 같다[7].

$$\pi = i \left(\frac{n}{V} \right) RT \tag{1}$$

이 식에서 i 는 Van't Hoff factor, n 은 용액 속에 용질이 해리된 상태로 존재할 때의 몰 수, V 는 용액의 부피, R 는 기체 상수($R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T 는 용액의 절대 온도이다. 하지만 이 식은 묽은 용액에서만 성립되어지고, 큰 분자의 분자량을 확인하는데 사용되어진다[8]. 일반적으로, 용액의 농도는 삼투압과 관련된 식으로 표현될 수 있고[9], 비리얼 방정식(virial equation)으로 나타낼 수 있다[8].

$$\frac{\pi}{cRT} = 1 + Bc + Cc^2 + Dc^3 + \dots \tag{2}$$

이 식에서 c 는 용질의 농도, B, C, D 는 비리얼 계수로 실제로 측정된 데이터를 통해 정해진다[8]. 위의 식 (1), (2)에서 알 수 있듯이, 삼투압은 용질의 농도 또는 몰수, 용액의 온도로 결정되며 상대적으로 낮은 분자량과 높은 용해도를 가진 물질이 높은 삼투압을 가지는 것으로 알려져 있다[10].

한편, 삼투압과 더불어 정삼투 공정 성능에 직접적으로 영향을 주는 또 다른 요인은 농도 분극 현상(Concentration Polarization, CP)이며, 이는 분리막 표면에서 유도용액의 희석되는 효과와 공급 용액의 농축되는 효과로 인하여, 실제 유도 용액과 공급 용액의 삼투압 차이가 이론 값보다 작아져 수투과도가 낮아지는 현상을 말한다[11]. 이러한 현상을 설명하기 위해 유도 용질의 확산 계수 개념이 필요하며, 다음 식은 용질의 저항과 확산 계수의 관계식을 보여준다[12].

$$K = \frac{t\tau}{\epsilon D_s} \tag{3}$$

위 식에서 K 는 확산에 따른 분리막 지지층 내부에서 용질의 저항을 나타내며 t 는 분리막의 support layer의 두께, τ 는 분리막 support layer의 tortuosity, ϵ 는 분리막 support layer의 공극률(porosity), D_s 는 용질의 확산 계수를 나타낸다. 이 식을 통해 용질의 저항(K)과 확산 계수(D_s)는 서로 반비례한다는 것을 알 수 있다. 또한, 확산 계수가 크면 저항은 작고, 내부 농도 분극 현상 또한 작게 나타난다. 농도 분극 현상은 발생하는 위치에 따라 두 가지로 나뉘는데, 분리막 외부 표면에서 일어나는 현상을 ECP (External Concentration Polarization), Support layer 내부에서 발생하는 현상을 ICP (Internal Concentration Polarization)라 한다[13]. 여기서 내부 농도 분극 현상은 쉽게 제거할 수 없으며, 정삼투 공정에 영향을 미치는 수투과도의 감소가 많게는 80%까지 떨어질 수 있기 때문에 정삼투 공정에서 가장 문제가 되는 현상이다[11]. 그러므로, 분자량이 작은 용질은 주로 높은 확산 계수를 가지기 때문에, 낮은 내부 농도 분극 현상이 발생하며, 분자량이 높은 용질에 비해 상대적으로 높은 수투과도를 가지게 된다[12]. 하지만, 분자량이 작은 용질은 분자량이 큰 용질에 비해 확산 계수가 크지만 역으로 넘어가는 염의 플럭스(Reverse Salt Flux, RSF) 또한 커서[14], 장시간으로 운전할 때나, 높은 수질의 물을 생산할 때에는 부정적인 영향을 미치게 된다. 식 (1), (2), (3)을 통해, 정삼투 공정에 영향을 주는 유도 용질의 첫 번째 요인은 분자량이라 할 수 있으며 적절한 분자량을 선택하는 것이 정삼투 공정에서 중요함을 알 수 있다.

두 번째로, 정삼투 공정에 영향을 주는 요인은 점도이다. 점도가 작으면 분자의 이동이 활발하여 확산 계수가 커서 투과 플럭스가 높게 나타나고, 점도가 높으면 분자의 이동이 느리고 확산 계수가 작아 투과 플럭스는 낮게 나타나며, 이는 심각한 내부 농도 분극 현상을 유발한다[11]. 또한, 점도는 분자량이 클수록 높아지는 경향이 있기 때문에, 같은 물질이라도 상대적으로 낮은 평균 분자량을 가진 물질을 정삼투 공정에 사용하였을 때, 더 높은 수투과도를 가지게 된다[15].

세 번째로, 유도 용액의 농도가 정삼투 공정에 큰 영향을 미친다. 유도 용액의 농도가 증가하게 되면, 높은 삼투압이 형성되고, 높은 수투과도를 얻을 수 있기 때문이다[16]. 하지만, 물의 플럭스와 유도 용액의 농도 사이에는 직선 관계가 성립한다는 이론적인 solution-diffusion 모델과는 다르게, 실제 실험에서는 이 둘의 관계

가 직선이 아니라는 것을 보여준다[17]. 낮은 유도 용액 농도에서는 직선 관계이지만 높은 농도에서는 로그 관계에 있는데, 이는 높은 투과 플럭스를 보이는 support layer에서의 내부 농도 분극 현상 때문이다[17]. 예를 들어, Tan과 Ng는 5 M 가량의 매우 높은 농도의 유도 용액으로 정삼투 공정을 운전하였을 때, 이론적인 값보다 훨씬 낮은 수투과도를 얻음을 증명하였는데, 이를 유도 용질에 의한 심각한 농도 분극 현상으로 설명하고 있다[18].

마지막으로, 운전되는 용액의 온도는 삼투압과 유도 용질의 특성인 점도 및 확산율에 영향을 주기 때문에, 정삼투 공정의 성능은 유도 용액의 온도에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다. 식 (1)에 따라, 운전되는 용액의 온도는 삼투압에 비례하여 증가하게 되며, Shibuya 등은[19] 온도 증가에 따른 수투과도의 증가 요인 중 하나를 삼투압의 증가로 설명하고 있다. 온도 증가에 따른 수투과도의 증가 요인 중 하나는 점도인데, 이는 온도가 높으면 점도가 낮아지게 되고 낮아진 점도의 영향으로 물질 전달이 빨라지게 된다[20]. 점도와 마찬가지로, 유도 용액의 온도가 증가함에 따라 유도 용액의 확산 계수 또한 증가하게 되고, 이는 결과적으로 support layer에서의 용질 저항(K)이 감소하게 되어(식 (3)) 정삼투 공정에서 수투과도는 증가하게 된다[21]. 하지만, 유도 용액 및 공급 용액에 CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , FePO_4 와 같은 scaling을 유발할 수 있는 물질이 포함되어 있는 경우, 높은 온도에서는 용해도가 감소하기 때문에[22], 공급 용액과 맞닿아 있는 분리막 표면에 scaling이 발생하여 플럭스가 감소하는 역효과가 나타날 수 있다. 따라서, 막 scaling으로 인한 플럭스의 감소가 정삼투 공정에 영향을 미치기 시작하기 전까지, 온도 증가는 정삼투 공정에 수투과도를 증가시켜준다. 그러므로, 운전되는 용액의 온도를 높여서 수투과도를 높이려는 경우, 사용되는 유도 용액과 공급 용액의 성분을 고려하여야 한다.

3. 유도 용질의 종류 및 각 회수방법

유도 용질은 크게 무기 유도 용질, 유기 유도 용질, 그 외의 다른 유도 용질로 분류할 수 있다.

무기 유도 용질은 현재 가장 널리 사용되고 있는 유도 용질이며, 대부분은 전해질 용질로 이루어져 있다.

Phuntsho[14] 등은 비료에 사용되는 무기 화합물 중에 높은 삼투압을 가지며, 상대적으로 낮은 독성을 가지는 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KCl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KNO_3 와 같은 9가지 무기 화합물을 선정하여 정삼투 공정에 유도 용질로 사용하였다. 이러한 비료를 이용한 정삼투 공정의 특성은, 정삼투 공정 후 묽어진 유도 용액은 관개에 이용되기 때문에 분리 공정이 따로 필요하지 않다는 점이다. 다른 유도 용질로써는 NaCl 을 정삼투 공정에 다양하게 응용이 가능하다. NaCl 의 장점은 지구에서 가장 풍부한 물인 바닷물에서 쉽게 얻을 수 있는 유도 용질로, 자연적이며 값이 싸다는 점을 들 수 있다. 이러한 NaCl 을 이용하여 음료수 생산[20]과 막 증류(Membrane distillation, MD)와 혼성하여 폐수처리[23]에 적용하여 사용할 수 있다. 그리고, NaCl 은 역삼투 공정을 통한 회수 시 scaling의 위험성이 없으며 물에 대한 용해도가 크기 때문에 삼투압 또한 크다는 장점이 있다[12]. 한편, 높은 삼투압을 가지는 Ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3)를 60의 온도에서 NH_3 와 CO_2 로 기화되는 성질을 이용하여 정삼투 공정에 유도 용질로 응용한 연구도 있다[10]. 이때, 기화하여 얻은 기체를 다시 물에 녹여 NH_4HCO_3 유도 용질로 다시 사용할 수 있고, 낮은 기화 온도로부터 회수 시 많은 에너지를 필요로 하지 않기 때문에 버려지는 열(low-grade waste heat)을 가지는 산업 공정에서 적은 비용으로 운전이 가능하다. 하지만 높은 Reverse salt flux (RSF) 때문에 공급 용액이 오염될 수 있어 추가 비용이 증가한다는 것이 문제점이다[11].

유기 유도 용질은 비전해질 화합물이지만 높은 용해도로부터(ex. Glucose : 800 M[12]) 높은 삼투압을 발생시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만 유기 유도 용질을 정삼투 공정에 유도 용질로 사용하였을 때, 무기 유도 용액에 비해 수 투과도가 적은 현상이 발생하는데, 이는 무기 유도 용질에 비해 상대적으로 큰 크기와 작은 확산 계수를 가지기 때문에 내부 농도 분극의 영향을 많이 받기 때문이다[11]. 그럼에도 불구하고, 유기 유도 용질을 정삼투 공정에 적용하기 위해 많은 연구가 되어 오고 있는데, 예를 들면, 토마토 음료 생산을 위해 Polyethylene glycol, glucose, sucrose를 유도 용질로 사용하였고[21], RO 농축수를 탈수시키기 위해 albumin을 유도 용질로 시도하였으며[24], 해수와 같은 농도인 3.5% NaCl 공급 용액을, 2-methylimidazole을 기반으로 한 화합물을 유도 용질로 사용하여 담수화에 적용하였

다[25].

그 외의 다른 유도 용질로, MNPs가 있으며 Polyacrylic acid MNPs[26], 2-Pyrrolidone MNPs[27], Triethylene glycol MNPs[28] 등이 연구되었다. 이들은 비전해질이지만 MNPs의 장점은 해수가 가지는 삼투압인 26 atm보다 더 높은 70 atm까지 삼투압을 가져 해수 담수화에 적용이 가능하며[28], 정삼투 공정에 PRO mode에서 유도 용질로 사용하였을 때, $\sim 18 \text{ L/m}^2\text{h}$ 가량 수투과도를 가질 수 있다는 것이다[27]. 이러한 MNPs를 회수할 때는 외부의 강한 자기장을 이용할 수 있다[27]. 하지만, 이러한 MNPs의 문제점은 강한 자기장에 의해 응집하게 되어서 MNPs를 재사용할 때 정삼투 공정의 성능은 초기에 MNPs 사용할 때보다 떨어지고, 이러한 응집을 줄이기 위해 Ultrasonication을 사용하였지만[28], 이는 MNPs에 magnetic core를 산화시켜서 자성을 약화시키는 단점이 있다[11]. Micelles은 thermal-responsive MNPs와 같이 Krafft point 온도 이상으로 올라가게 되면 쉽게 응집되는 성질이 있으며, 이를 이용하여 micelles을 정삼투에 유도 용액으로 사용한 뒤에 작은 온도 변화로도 쉽게 회수가 가능하다[12]. 그 외에도, RO 담수화 공정의 농축수를 유도 용액으로 사용 가능한데, Ling과 Chung은 단백질 정제를 위해 MNPs를 유도 용액으로 사용하고, 사용한 MNPs를 회수하기 위해 RO 농축수를 유도 용액으로 사용한 dual-stage 정삼투 공정을 설계하였다[26]. 이러한 dual-stage 정삼투 공정의 장점은, 환경적으로 문제가 될 수 있는 RO 농축수를 정삼투 공정 후 회수해서 방류가 가능하다는 점이다. 마지막으로, dendrimer가 있는데, 이는 대칭적인 타원형이나 구형의 나노 구조를 가지며 RO 농축수보다 높은 삼투압을 만들 수 있기 때문에 해수 담수화에 적용이 가능하고, UF와 같은 기존 막 공정을 이용해 쉽게 회수 가능하다[24]. 위에서 언급한 대표적인 유도 용질들의 종류와 회수 방법을 Table 1로 정리하였다.

4. 이상적인 유도 용액 조건

적절한 유도 용액은 정삼투 공정의 효율을 높이고, 유도 용질의 회수나 추가 비용을 절감할 수 있다. 이상적인 유도 용액의 조건으로는 (1) 높은 용해도에 기인한 높은 삼투압 (2) 낮은 RSF (3) 농도 분극 현상이 적은 유도 용질 (4) 높은 회수율을 통하여 비용이 적게 드는 물질, 그리고 (5) 독성이 적거나 거의 없어야 한다.

Table 1. Summary of Draw Solutes and Regeneration Methods for FO Process

Draw solutes	Regeneration methods	References
<i>Inorganic based</i>		
KNO ₃ and SO ₂	Heating using waste heat	[41]
Ammonium nitrate	Direct application for fertilizers	[14]
Ammonium sulfate	Direct application for fertilizers	[14]
Ammonium chloride	Direct application for fertilizers	[14]
Calcium nitrate	Direct application for fertilizers	[14]
Sodium nitrate	Direct application for fertilizers	[14]
Potassium chloride	Direct application for fertilizers	[14]
Mono-ammonium phosphate	Direct application for fertilizers	[14]
Diammonium hydrogen phosphate	Direct application for fertilizers	[14]
Potassium nitrate	Direct application for fertilizers	[14]
NH ₄ HCO ₃	Heating at 60°C	[5]
NaCl	Direct application for potable water	[20]
	Membrane distillation	[23]
<i>Organic based</i>		
Glucose or fructose	Direct application for portable water	[53,54]
Polyethylene glycol	Direct application for tomato juice	[21]
Albumin	Heating for denaturation and solidification	[24]
2-methylimidazole-based compounds	Membrane distillation	[25]
<i>Others</i>		
	UF filtration	[28]
Magnetic nanoparticles	FO process	[26]
	Magnetic field	[27]
RO brine	Direct application for regeneration of MNPs	[26]
Micelles	RO process with low-grade heat	[12]
Dendrimers	UF filtration	[24]

첫 번째로, 정삼투 공정에서 이상적인 유도 용액 조건으로서 높은 용해도에 기인하여 높은 삼투압을 만들 수 있어야 한다. 식 (1) Van't Hoff 이론에 따르면, 유도 용액과 공급 용액 사이의 삼투압 차이가 정삼투 공정의 구동력이고 높은 수투과도를 위해서는 공급 용액보다 유도 용액의 삼투압이 높아야 한다. 이러한 구동력을 만들기 위해서 용액 속에 용질이 해리된 상태로 존재할 때의 몰 수인 n 이 높아야 하는데, 이는 높은 용해도로부터 기인한다. 또한, 이온 형태의 화합물은 완전히 해리되어 1개의 이온 이상을 내어놓기 때문에, 다가 이온 형태의 화합물이 좀 더 높은 삼투압을 만들 수 있다[11]. 이러한 이론에 기초하여, Hau 등은 4가 이온 형태의 화합물인 Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

를 정삼투 공정의 유도 용질로 사용하여 슬러지를 탈수에 응용하였다[29].

두 번째로, 유도 용질의 RSF가 최소화되어야 한다. 정삼투 공정에 사용될 수 있는 반투과성 막이 이상적으로 운전될 수 없기 때문에, 정삼투 운전 시 유도 용액 안에 포함된 유도 용질이 공급 용액 쪽으로 확산이 일어나게 된다[30-32]. 이러한 RSF는 유도 용액과 공급 용액 사이의 큰 농도 차 때문에 발생하며, 유도 용질의 RSF는 공급 용액에서 유도 용질의 농도 증가로 나타난다[33].

$$J_s = \frac{C_t V_t - C_0 V_0}{\Delta t} \frac{1}{Am} \quad (4)$$

식 (4)는 RSF를 구하는 식이며, 이 식에서 C_0 , V_0 는 초기 유도 용질의 농도와 공급 용액의 부피, C_t , V_t 는 t 시간 후(Δt) 유도 용질의 농도와 공급 용액의 부피, A_m 은 막의 유효 넓이를 의미한다. 공급 용액으로 순수한 DI 워터를 사용할 경우, 전기 전도도를 따는 유도 용질은 공급 용액 쪽에 전기 전도도를 측정하여 유도 용액에서 공급 용액 쪽으로 넘어온 유도 용질의 농도를 구할 수 있다. 또한 전기 전도도를 이용하여 농도를 측정할 수 없는 물질의 경우, 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)를 이용해서도 용질의 농도를 구할 수 있다. 유도 용질의 RSF는 정삼투 공정에서 공급 수를 오염시킬 뿐 아니라, 정삼투 공정의 구동력인 삼투압을 감소시키며 유도 용질의 추가 보충 비용 또한 증가시킨다. 정삼투를 이용하여 Membrane bioreactor에 응용되는 경우, RSF에 의해 미생물 군집에 악영향을 미칠 수 있으므로[34], RSF는 정삼투 공정에서 최소화되어야 한다.

세 번째로, 정삼투에 적용되는 유도 용질은 높은 수투과도를 위하여, 농도 분극 현상이 적게 일어나야 하는데, 이는 사용되는 유도 용질이 작은 분자량과 작은 점도를 가질 때 농도 분극 현상이 적게 발생하게 된다. 농도 분극은 정삼투 공정에서 불가피하며, 특히 내부 농도 분극 현상은 유도 용질의 작은 확산 계수 때문에 발생한다. 이러한 유도 용질의 확산 계수는 분자량과 점도에 반비례하기 때문에, 큰 분자량과 큰 점도를 가진 용질은 낮은 확산 계수를 가지며, 높은 내부 농도 분극 현상이 나타난다[12]. 그러므로, 작은 분자량과 작은 점도를 가진 유도 용질은 높은 확산 계수와 낮은 내부 농도 분극 현상을 보이기 때문에 정삼투 공정에서 높은 수투과도를 얻기에 유리하다.

네 번째로, 유도 용질에 대한 회수가 쉽게 이루어져야 한다. 정삼투 공정은 담수를 얻기 위해 묽어진 유도 용액의 유도 용질을 회수해야 하는데, 이 회수 과정에서 가압 방식 혹은 막 증류 공정과 함께 혼용된다. 그러므로, 유도 용질을 회수하기 위해 포함되는 공정에 들어가는 에너지가 중요하며, 이는 유도 용질을 쉽게 회수할 수 있다면 전체적인 에너지 소비와 운전 비용이 줄어들게 되므로 정삼투 공정에 결정적이다. 정삼투 공정을 이용한 해수 담수화를 예로 들면, 해수 보다 삼투압이 높은 유도 용액을 이용해 해수에 포함된 담수를 얻은 뒤, 유도 용질의 회수 단계에서는 NF (Nanofiltration)[18], UF[15], MD[35], 역삼투[36,37]와 같은 방법을 이용해 묽은 유도 용액에서 물을 분리해 낸다. 다른 공정과 혼

용해야 하는 정삼투 공정의 특성상 유도 용질의 쉬운 회수는 적은 에너지 소비와 유도 용질의 재사용으로 전체적인 비용 절감이 가능하다.

마지막으로, 정삼투 공정 후 처리된 물이 식수로 사용되거나, 처리 과정에 환경오염을 줄이기 위해서는 상대적으로 독성이 적은 유도 용액을 사용하여야 한다. 회석된 유도 용액에서 유도 용질을 회수하는 공정에서 100% 회수가 되지 않는다면, 미량의 유도 용질이 인체에 치명적일 수 있기 때문이다. 또한, Hancock과 Cath는 RSF를 통해 공급 용액 쪽으로 넘어온 유도 용질이 환경 혹은 관련 처리 공정에 민감할 수 있다고 하였으며[38] Phillip 등은 수투과도와 RSF의 비율인 reverse flux selectivity라는 개념을 도입하여, 정삼투 공정에서 중요한 요소임을 강조하였다[39]. 그러므로, 식수 목적으로 정삼투 공정이 이용되거나, 운전 중에 환경오염을 줄이기 위한 목적으로 사용된다면, 유도 용질은 상대적으로 독성이 적은 물질을 사용하여야 한다.

5. 정삼투 공정의 적용 분야

정삼투 공정은 수 처리와 유도 용질의 회수를 위해서 NF[18], UF[15], MD[35], 역삼투[36,37]와 같이 다른 공정과 혼성된다. 이러한 정삼투와 다른 공정의 혼성을 이용하여 해수 담수화, 폐수 처리에 적용할 수 있으며, 2번의 정삼투 공정을 통한 단백질 정제, 해수와 담수의 삼투압 차이를 이용하여 에너지 생산(압력 지연 삼투), 추가적인 회수 공정이 필요 없는 비료 생산에 적용할 수 있으며, 최근에 폐수로부터 조류를 키워서 바이오 연료로 사용하는 내용으로 미국 항공 우주국(NASA)에서 발표한 Offshore Membrane Enclosure for Growing Algae (OMEGA) 프로젝트[40] 또한 정삼투 공정을 적용하였다.

첫 번째로, 정삼투 공정과 유도 용액 회수 장치를 통해 해수 담수화에 적용이 가능하다. McCutcheon 등은 NH_4HCO_3 를 정삼투 담수화 공정에서 유도 용액으로 사용할 수 있음을 제시하였다[10,31]. 또한, McGinnis[41]는 정삼투 담수화 공정에 potassium nitrate (KNO_3)와 Sulphur dioxide (SO_2)를 유도 용질로 제안하였다. NH_4HCO_3 및 KNO_3 , SO_2 는 온도를 올렸을 때 기화되는 성질을 이용하여 회수가 가능하며 이와 관련된 전체 공정을 Fig. 2를 통해 설명하였다. NH_4HCO_3 를 예로 들면, 해수보다 높은 삼투압을 가진 NH_4HCO_3 유도 용

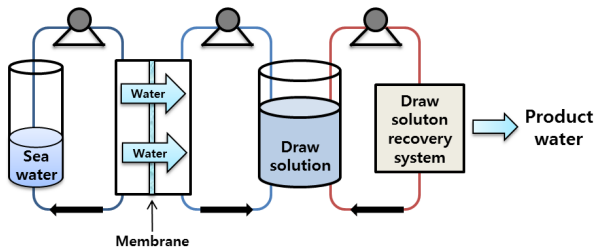


Fig. 2. Schematic diagram of sea water desalination process by FO[55].

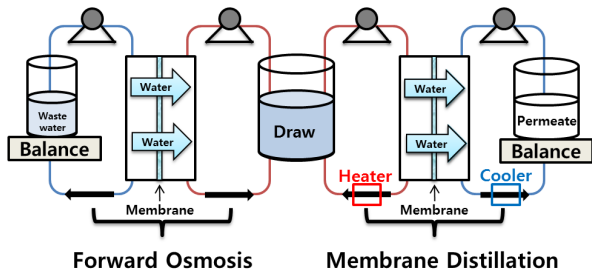


Fig. 3. Schematic diagram of FO-MD hybrid system for wastewater treatment[43].

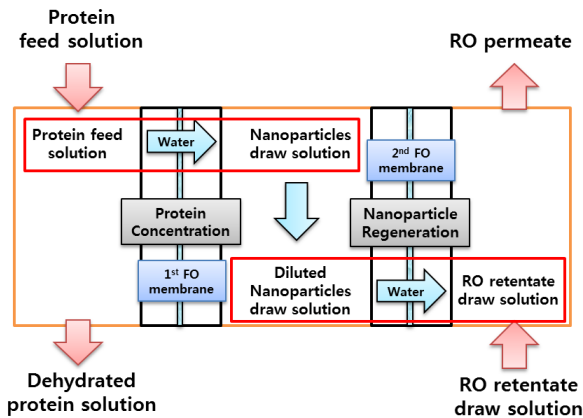


Fig. 4. Schematic diagram of dual FO system for concentrate proteins[26].

액을 이용하여 공급 용액으로부터 담수를 얻고, 열을 이용하여 회석된 유도 용액으로부터 담수를 분리하고 NH_4HCO_3 를 회수하는 방식이다. NH_4HCO_3 용액은 높은 삼투압을 가지지만, 내부 농도 분극 현상이 일어나서 수투과도가 현저히 낮고[5], 한국 기준으로 생산된 물의 수질은 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 0.5 ppm 이하여야 식수로 사용할 수 있으므로, 완전히 제거되지 않는 경우, 안전적인 측면에서 잠재적인 위험성을 가지고 있다는 단점이 있다 [42]. 이러한 문제를 피하기 위해, MNPs를 유도 용액으

로 사용한 연구가 있지만[28], UF 막을 이용하여 회수를 하는 과정에서 MNPs의 크기가 작아 UF 막을 통과하여 FO의 성능이 계속 감소한다는 단점이 있다. 그러므로, 정삼투 공정을 해수 담수화로 적용하기 위해서는 최적화된 유도 용질의 회수에 관한 연구가 필요하다.

두 번째로, 정삼투 공정 및 다른 공정과의 혼성으로 폐수 처리에 적용될 수 있다. 해수와 비교했을 때, 폐수는 낮은 삼투압과 높은 fouling을 가진다. 정삼투는 낮은 fouling의 이점을 가지고 있기 때문에 폐수 처리에서는 정삼투를 응용 가능하다[43,44]. Fig. 3는 정삼투 공정과 막 증류 공정의 혼성 개념도를 나타내고 있다. Ge 등은 Poly(acrylic acid) sodium (PAA-Na) 염을 정삼투 공정에 유도 용질로 이용하여 폐수 처리에 적용하고, 이를 막 증류 방식으로 회수하는 연구를 진행하였다[43]. 이러한 정삼투/막 증류 혼성 공정의 장점은 PAA-Na 염이 상온에서의 높은 점도 때문에 정삼투 공정에서 낮은 수투과도가 발생하는 부분을, MD (membrane distillation)로 사용하기 위해 온도를 60°C 가량으로 높여서 사용하기 때문에 낮아진 PAA-Na염의 점도를 이용하여 높은 수투과도로 정삼투 운전이 가능하며, 이후 막 증류 방식으로 염을 쉽게 회수 가능하다는 장점이 있다. 이처럼, 정삼투 공정에서의 단점을 다른 공정과 혼성해서 극복할 수 있다.

세 번째로, 정삼투 공정을 이용하여 단백질 정제에 적용할 수 있다[26,35,45]. 단백질은 주변 상황에 민감하기 때문에, inorganic salt가 있는 환경에 노출되면 변성되는 특징을 가지고 있으며, 이러한 부분을 줄이기 위해서는 RSF가 작은 유도 용질을 사용하여야 한다. 그런 점에서, 정삼투 공정에서 MNPs를 유도 용질로 사용하는 것이 정삼투 공정 중에 단백질 변성을 적게 만들 수 있는 방법 중 하나이다[26]. 한 예로, Fig. 4는 Dual-stage 정삼투 공정을 이용한 단백질 정제 과정의 모식도를 설명하고 있으며, 단백질 정제를 위해 MNPs를 유도 용액으로 사용하고, 사용한 MNPs를 회수, 재생산하기 위해 RO 농축수를 유도 용액으로 사용한다. 이 공정을 통해 단백질 정제가 계속해서 가능하다. 성능 향상을 위해 단백질에 영향을 덜 주면서 높은 삼투압을 가지는 유도 용질이 필요하다.

네 번째로, 정삼투 공정을 서로 다른 염도를 가진 두 용액 사이의 삼투압 차이를 이용해 전력을 생산하는 압력 지연 삼투 방식에 적용할 수 있다. 압력 지연 삼투 공정에서 수압은 역삼투 공정과 비슷하게 osmotic gra-

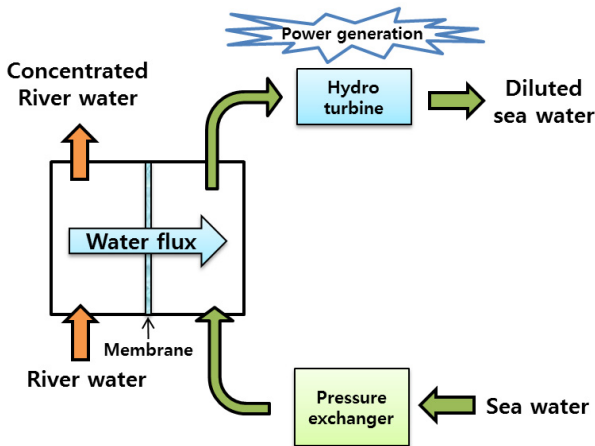


Fig. 5. Schematic diagram of osmotic power generation by pressure retarded osmosis process[46].

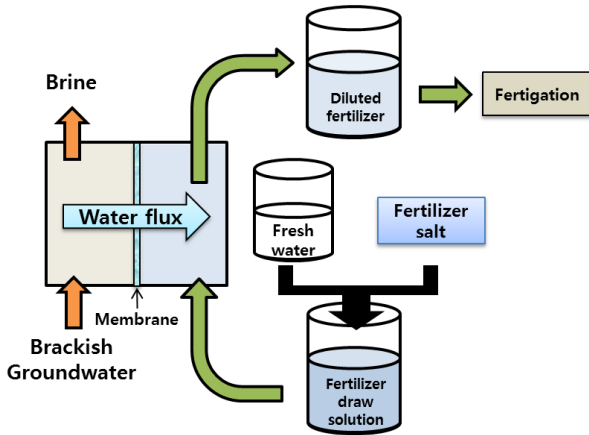


Fig. 6. Schematic diagram of fertigation using concentrated fertilizer as a draw solution and brackish groundwater as a feed solution[14].

dient의 반대방향으로 작용하지만, 물은 정삼투 공정과 같이 유도 용액의 방향으로 흐른다[46]. Fig. 5는 압력 지연 삼투 공정의 모식도를 나타내고 있으며, 해수를 유도 용액으로, 담수인 강물을 공급 용액으로 사용하게 되면 염도가 다른 담수와 해수 사이의 삼투압이 정수압으로 바뀌게 되고, 그 힘으로 터빈을 돌려 전기를 생산할 수 있다. PRO 공정을 통한 에너지 생산은 주목을 끌고 있으나, 아직까지는 경제적인 관점에서 연구가 더 필요한 상황이며, 이는 적절한 분리막의 부재로 인해 이론적으로 생산할 수 있는 전력 생산이 어렵기 때문이다[46-48]. 그러므로, 압력 지연 삼투 방식에 맞는 적절한 분리막이 개발된다면, 환경오염이 덜하고, 경제적으로 효율적인 에너지 생산이 가능할 것이다.

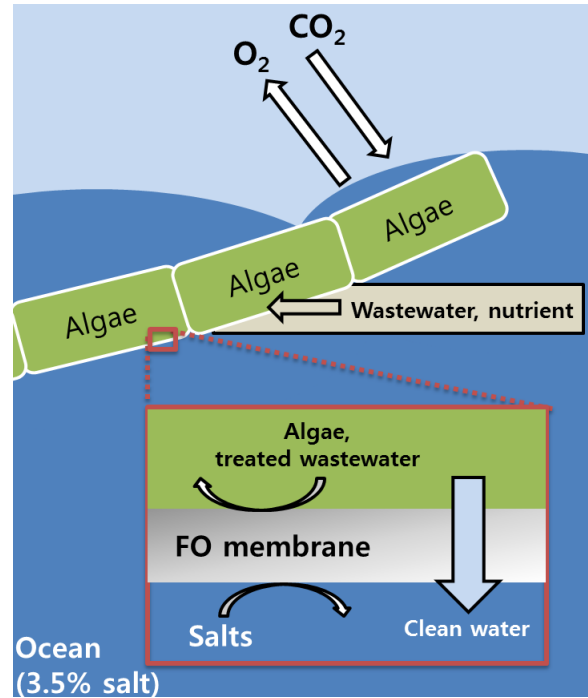


Fig. 7. Schematic diagram of Offshore Membrane Enclosure for Growing Algae (OMEGA) system[52].

다섯 번째로, 농축된 비료 용액을 회석하여 추가적인 공정 필요 없이 관개 목적으로 적용이 가능하다(Fig. 6) [14,49,50]. Phuntsho 등은[14] 1 kg의 비료가 포함된 용액을 유도 용액으로, 해수를 공급 용액으로 정삼투 공정에 이용한 연구를 진행하였으며, 바닷물에 포함된 담수를 1l에서 29 L까지 추출할 수 있다고 보고하였다. 농축된 비료 용액을 정삼투 공정에 응용하는 방식에는 두 가지 장점이 있다. 첫 번째 장점은 앞서 언급한 바와 같이, 회석된 비료 용액을 추가적인 공정 필요 없이 바로 적용 가능할 수 있고, 그에 따라 역삼투 공정과 달리 높은 압력을 이용하지 않아 상대적으로 적은 비용으로 운전이 가능하다는 점이며, 두 번째 장점은 기존 역삼투 공정과 달리 큰 압력이 적용되지 않기 때문에 막 표면에 파울링 문제로 인한 수투과도 감소의 정도가 적게 일어날 수 있다는 점이다. 하지만, 이러한 공정에서 일어날 수 있는 단점 중 하나는, 비료는 산성물질이기 때문에 정삼투 공정 운전 시 셀룰로오스 기반의 분리막을 사용하게 되면 가수 분해가 일어날 수 있고[51], 이로 인하여 성능 저하를 가져올 수 있기에 분리막 선정에 제한적일 수 있다는 점이다.

마지막으로, 폐수로부터 조류를 키워서 바이오 연료로 사용할 수 있다는 내용으로 미국 항공 우주국에서

발표한 OMEGA 프로젝트가 있다(Fig. 7). 이 프로젝트는 반투과성 정삼투 막을 조류들을 성장시킬 수 있는 공간으로 활용하며, 유도 용액으로는 해수를, 공급 용액으로는 조류가 포함되어 있는 폐수를 사용한다[40]. 이러한 프로젝트는 네 가지 장점을 가진다. 첫 번째로, 조류가 포함되어 있는 폐수로부터 깨끗한 담수를 삼투압 차이를 이용하여 해수 쪽으로 추출하여 폐수 처리가 가능하다는 점이며, 두 번째로, 폐수에 존재하는 영양소로부터 조류가 키워져 바이오 연료로 활용이 가능하다는 점이며, 세 번째로, 기존 정삼투와 같이 유도 용질의 회수가 필요 없다는 점이며, 네 번째로, 광합성을 하여 부산물로 산소를 생산할 수 있어 대기 중에 이산화탄소를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 이러한 OMEGA 프로젝트는 조류가 생성하는 생물 막이 정삼투 막에 흡착 하게 되어 수투과도가 감소할 수 있으며[40], 바다에서 발생하는 역동적인 파도에 손상을 받을 수도 있다[52]. 그러므로, 이러한 OMEGA 프로젝트를 성공적으로 수행하기 위해서는 생물 막 흡착에 저항성을 가지며, 역동적인 파도에 견딜 수 있는 분리막 개발이 필요하다.

6. 결 론

정삼투는 기존 역삼투에 비해 고압 펌프를 사용하지 않아 파울링이 적게 일어나는 장점을 가지고 있으며 해수 담수, 폐수 처리, 단백질 정제, 해수와 담수의 삼투압 차이를 이용하여 에너지 생산, 관개를 위해 농축된 비료 용액 희석, 폐수로부터 조류를 키워 바이오 연료로 사용할 수 있는 공정 등에 적용이 가능하다. 이러한 정삼투 공정의 성능은 적절한 막과 유도 용질의 선택에 달려있기 때문에, 정삼투 공정의 성능을 높이기 위해서는 내부 농도 분극을 감소시킬 수 있는 높은 성능의 막과 적절한 유도 용질의 선택 방법에 대한 개발에 노력이 필요하다. 내부 농도 분극을 완화시키기 위해서 높은 투과율과 친수성을 가지고 있는 정삼투 막과, 큰 삼투압을 가지며, 높은 확산 계수, 적절한 분자 크기와 낮은 점도를 가진 유도 용질이 정삼투 공정에서 높은 수투과도에 유리하다. 또한, 유도 용질의 선택 시, 삼투압과 RSF 간의 균형이 고려되어야 하는데, 이는 높은 RSF를 가지는 유도 용질은 정삼투 공정에서 공급 용액을 오염시킬 뿐 아니라, 정삼투 공정의 원동력인 삼투

압을 감소시키며 장기 운전 관점에서 유도 용질의 추가 보충 비용 또한 증가시키기 때문이다. 물론, 최적의 유도 용질 선택은 운전되는 정삼투 막에 따라 다르기 때문에, 사용할 정삼투 분리막에 맞춰서 적합한 유도 용질을 선택하여야 한다. 각각의 유도 용액마다 장점과 단점이 있으며, 적절한 유도 용액의 조건은 다양한 공정과 그 공정이 어디에 적용되느냐에 따라 달라질 것이다. 그러므로, 적절한 유도 용질의 개발을 다양한 공정 응용과 관련하여 추가적인 연구가 필요하며, 정삼투 공정에 가장 큰 영향을 미치는 농도 분극 현상을 최적화된 공정과 발전된 막을 통해 어떻게 감소시킬 수 있을지에 관련해서도 추가적인 연구가 필요하다.

사 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐급속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : 2014001160002).

Reference

1. C. F. Corvalan, T. Kjellstrom, and K. R. Smith, "Health, environment and sustainable development: identifying links and indicators to promote action", *Epidemiology*, **10**, 656 (1999).
2. H. Ahn, J. Kim, and Y. N. Kwon, "Preparation of cellulose acetate membrane and its evaluation as a forward osmosis membrane", *Membr. J.*, **24**, 136 (2014).
3. M. Pirbazari, B. N. Badriyha, and V. Ravindran, "MF PAC for treating waters contaminated with natural and synthetic organics", *J. Am. Water Works Assoc.*, **84**, 95 (1992).
4. N. Kim and B. Jung, "Preparation of forward osmosis membranes with low internal concentration polarization", *Membr. J.*, **24**, 453 (2014).
5. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "Desalination by ammonia - carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance", *J. Membr. Sci.*, **278**, 114 (2006).

6. R. W. Holloway, A. E. Childress, K. E. Dennett, and T. Y. Cath, "Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate", *Water Res.*, **41**, 4005 (2007).
7. J. H. van't Hoff, "Die rolle des osmotischen druckes in der analogie zwischen lösungen und gasen", *Z. Phys. Chem.*, **1**, 481 (1887).
8. A. Yokozeki, "Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications", *Appl. Energy*, **83**, 15 (2006).
9. D. Stigter and T. L. Hill, "Theory of the donnan membrane equilibrium. II. calculation of the osmotic pressure and of the salt distribution in a donnan system with highly charged colloid particles", *J. Phys. Chem.*, **63**, 551 (1959).
10. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, **174**, 1 (2005).
11. Q. Ge, M. Ling, and T.-S. Chung, "Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future", *J. Membr. Sci.*, **442**, 225 (2013).
12. L. Chekli, S. Phuntsho, H. K. Shon, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, and A. Chanan, "A review of draw solutes in forward osmosis process and their use in modern applications", *Desalin. Water Treat.*, **43**, 167 (2012).
13. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
14. 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).
15. Q. Ge, J. Su, G. L. Amy, and T.-S. Chung, "Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes", *Water Res.*, **46**, 1318 (2012).
16. Y.-J. Choi, J.-S. Choi, H.-J. Oh, S. Lee, D. R. Yang, and J. H. Kim, "Toward a combined system of forward osmosis and reverse osmosis for seawater desalination", *Desalination*, **247**, 239 (2009).
17. 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 retarded osmosis performance in a spiral wound module", *J. Membr. Sci.*, **348**, 298 (2010).
18. C. H. Tan and H. Y. Ng, "A novel hybrid forward osmosis-nanofiltration (FO-NF) process for seawater desalination: Draw solution selection and system configuration", *Desalin. Water Treat.*, **13**, 356 (2010).
19. M. Shibuya, M. Yasukawa, T. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higa, and H. Matsuyama, "Effect of operating conditions on osmotic-driven membrane performances of cellulose triacetate forward osmosis hollow fiber membrane", *Desalination*, **362**, 34 (2015).
20. E. M. Garcia-Castello, J. R. McCutcheon, and M. Elimelech, "Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **338**, 61 (2009).
21. K. B. Petrotos, P. Quantick, and H. Petropakis, "A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane-module configuration. I. the effect of certain basic process parameters on the process performance", *J. Membr. Sci.*, **150**, 99 (1998).
22. D. J. Vernon L. Snoeyink, "Water chemistry", pp. 251, Wiley, USA (1980).
23. C. R. Martinetti, A. E. Childress, and T. Y. Cath, "High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **331**, 31 (2009).
24. S. Adham, "Dewatering reverse osmosis concentrate from water reuse applications using forward osmosis", pp. 25, WateReuse Foundation, Alexandria, VA (2007).
25. S. K. Yen, F. Mehnas Haja N, M. Su, K. Y. Wang, and T.-S. Chung, "Study of draw solutes using 2-methylimidazole-based compounds in forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **364**, 242 (2010).

26. M. M. Ling and T.-S. Chung, "Novel dual-stage FO system for sustainable protein enrichment using nanoparticles as intermediate draw solutes", *J. Membr. Sci.*, **372**, 201 (2011).
27. M. M. Ling, K. Y. Wang, and T.-S. Chung, "Highly water-soluble magnetic nanoparticles as novel draw solutes in forward osmosis for water reuse", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 5869 (2010).
28. M. M. Ling and T.-S. Chung, "Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration", *Desalination*, **278**, 194 (2011).
29. N. T. Hau, S.-S. Chen, N. C. Nguyen, K. Z. Huang, H. H. Ngo, and W. Guo, "Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge", *J. Membr. Sci.*, **455**, 305 (2014).
30. T.-S. Chung, X. Li, R. C. Ong, Q. Ge, H. Wang, and G. Han, "Emerging forward osmosis (FO) technologies and challenges ahead for clean water and clean energy applications", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **1**, 246 (2012).
31. J. R. McCutcheon and M. Elimelech, "Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis", *J. Membr. Sci.*, **284**, 237 (2006).
32. J. Su and T.-S. Chung, "Sublayer structure and reflection coefficient and their effects on concentration polarization and membrane performance in FO processes", *J. Membr. Sci.*, **376**, 214 (2011).
33. S. Kim, "Scale-up of osmotic membrane bioreactors by modeling salt accumulation and draw solution dilution using hollow-fiber membrane characteristics and operation conditions", *Bioresour. Technol.*, **165**, 88 (2014).
34. A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes", *Desalination*, **239**, 10 (2009).
35. K. Y. Wang, M. M. Teoh, A. Nugroho, and T.-S. Chung, "Integrated forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid system for the concentration of protein solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 2421 (2011).
36. 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).
37. O. A. Bamaga, A. Yokochi, and E. G. Beaudry, "Application of forward osmosis in pretreatment of seawater for small reverse osmosis desalination units", *Desalin. Water Treat.*, **5**, 183 (2009).
38. N. T. Hancock and T. Y. Cath, "Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6769 (2009).
39. W. A. Phillip, J. S. Yong, and M. Elimelech, "Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5170 (2010).
40. S. Zou, Y. Gu, D. Xiao, and C. Y. Tang, "The role of physical and chemical parameters on forward osmosis membrane fouling during algae separation", *J. Membr. Sci.*, **366**, 356 (2011).
41. R. L. McGinnis, "Osmotic desalination process" US Patent, 8,002,989, August 23 (2011).
42. Z. Liu, H. Bai, J. Lee, and D. D. Sun, "A low-energy forward osmosis process to produce drinking water", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2582 (2011).
43. Q. Ge, P. Wang, C. Wan, and T.-S. Chung, "Polyelectrolyte-promoted forward osmosis - membrane distillation (FO-MD) hybrid process for dye wastewater treatment", *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6236 (2012).
44. J. Su, T.-S. Chung, B. J. Helmer, and J. S. de Wit, "Enhanced double-skinned FO membranes with inner dense layer for wastewater treatment and macromolecule recycle using Sucrose as draw solute", *J. Membr. Sci.*, **396**, 92 (2012).
45. Q. Yang, K. Y. Wang, and T.-S. Chung, "A novel dual-layer forward osmosis membrane for protein enrichment and concentration", *Sep. Purif. Technol.*, **69**, 269 (2009).
46. K. L. Lee, R. W. Baker, and H. K. Lonsdale, "Membranes for power generation by pressure-re-

- tarded osmosis”, *J. Membr. Sci.*, **8**, 141 (1981).
47. S. Loeb, “One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis”, *Desalination*, **141**, 85 (2001).
 48. K. Gerstandt, K. V. Peinemann, S. E. Skilhagen, T. Thorsen, and T. Holt, “Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant”, *Desalination*, **224**, 64 (2008).
 49. N. Jeong, S. G. Kim, and H. W. Lee, “Evaluating the performance of draw solutions in forward osmosis desalination using fertilizer as draw solution”, *Membr. J.*, **24**, 400 (2014).
 50. 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”, *Membr. J.*, **23**, 343 (2013).
 51. J. S. Gardner, J. O. Walker, and J. D. Lamb, “Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes”, *J. Membr. Sci.*, **229**, 87 (2004).
 52. 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).
 53. R. E. Kravath and J. A. Davis, “Desalination of sea water by direct osmosis”, *Desalination*, **16**, 151 (1975).
 54. J. O. Kessler and C. D. Moody, “Drinking water from sea water by forward osmosis”, *Desalination*, **18**, 297 (1976).
 55. R. L. McGinnis and M. Elimelech, “Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination”, *Desalination*, **207**, 370 (2007).