

유도용액으로 혼합비료를 사용한 정삼투식 해수담수화에서 혼합비료의 성능평가

김 승 건 · 이 호 원[†]

제주대학교 생명화학공학과

(2018년 1월 26일 접수, 2018년 2월 12일 수정, 2018년 2월 13일 채택)

The Performance Evaluation of Blended Fertilizers as Draw Solution in Forward Osmosis Desalination

Seung-Geon Kim and Ho-Won Lee[†]

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University

(Received January 26, 2018, Revised February 12, 2018, Accepted February 13, 2018)

요 약: 본 연구는 비료를 이용한 정삼투식 해수담수화에서 가장 적합한 유도용액을 찾기 위한 연구이다. 이를 위하여 삼투압, 용해도 및 pH를 고려하여 20종의 혼합 비료를 선정하고, 수투과선속과 질소, 인 및 칼륨의 역용질선속과 비역용질선속을 측정하여 각 혼합비료 유도용액의 성능을 평가하였다. KCl을 함유한 혼합비료의 수투과선속이 다른 혼합비료에 비해 높게 나타났다. NO₃⁻를 함유한 혼합비료 유도용액의 질소 역용질선속과 비역용질선속은 NO₃⁻를 함유하지 않은 혼합비료 용액에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 또한 NH₄H₂PO₄ 및 KNO₃를 각각 함유한 혼합비료 유도용액의 인 및 칼륨에 대한 역용질선속과 비역용질선속은 NH₄H₂PO₄ 및 KNO₃를 함유하지 않은 혼합비료 용액에 비해 상대적으로 높게 나타났다. (NH₄)₂HPO₄와 KCl의 혼합비료 유도용액은 비료의 필수성분인 질소, 인 및 칼륨을 모두 포함하고 있고, 수투과선속이 클 뿐만 아니라 질소, 인 및 칼륨에 대한 역용질선속이 작아 정삼투식 해수담수화용 유도용액의 유도물질로서 가장 적합하다고 판단된다.

Abstract: This study is to find the optimum draw solution in fertilizer-drawn forward osmosis desalination. Considering osmotic pressure, solubility, and pH, 20 blended fertilizers were screened. Their performance were evaluated in terms of pure water permeate flux, reverse solute flux, and specific reverse solute flux for nitrogen, phosphorus, and potassium. The pure water permeate flux of blended fertilizers including KCl were relatively higher. The reverse solute flux and specific reverse solute flux for nitrogen of blended fertilizers containing NO₃⁻ ion were relatively higher than those of the nitrate ion-free draw solution. Those for phosphorus, and potassium of blended fertilizers including NH₄H₂PO₄, and KNO₃ were relatively higher than those of the phosphorus-free, and potassium-free draw solution, respectively. The blended fertilizer of NH₄H₂PO₄ and KCl contains all of nitrogen, phosphorus and potassium which are essential elements of fertilizer, and has the relatively high water permeation flux and the low reverse solute flux for nitrogen, phosphorus, and potassium. Therefore, it is the most effective draw solution for fertilizer-drawn forward osmosis desalination.

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

1. 서 론

세계적으로 물 부족 사태는 인구의 증가, 급속한 산업화 및 기후 환경 변화로 인해 매년 심각해지고 있다. 이러한 물 부족 문제를 해결할 수 있는 가장 효과적인 해결 방법은 해수담수화이다[1,2]. GWI (Global Water

Intelligence)에 따르면 해수담수화 시장규모는 2007년 120억 달러에서 2025년 440억 달러로 성장할 것으로 전망하고 있다[3].

해수담수화 방법에는 증발법과 역삼투법이 대부분을 차지하고 있다. 증발법은 증발기의 형상과 열원의 이용 방법에 따라 크게 다단 플래쉬 방식(MSF, multi-stage

[†]Corresponding author(e-mail: hwlee@jeju.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4013-5896>)

Table 1. Desalination Costs[9]

Method	MSF	MED	RO	FO
Energy consumption (kWh/m ³)	10~16	6~12	4~6	< 0.5
Installation cost (\$/m ³ /day)	1,200~1,500	900~1,000	700~900	-
Production cost (Cents/m ³)	110~125	75~85	68~92	-

flash)과 다중 효용 방식(MED, multi-effect distillation)으로 분류할 수 있다. 다만 플래쉬 방식은 해수의 온도에 대응하는 포화증기압 이하로 급감하면 해수는 자기 증발 또는 플래쉬 증발하게 되는데, 이 원리에 의해 발생한 증기를 응축시켜 담수를 생산하는 방식이고, 다중 효용 방식은 증류를 연속으로 배열한 형태로서 이 방식의 특징은 앞에서 발생한 증기가 다음 증발기에서 가열 원으로 작용한다는 것이다[4].

현재 해수담수화 시장의 주력 기술은 증발법에서 역삼투법으로 크게 바뀌고 있는데, 이는 증발법에서 과다하게 소요되는 설비비용과 에너지를 역삼투법에서는 증발법의 50% 수준으로 크게 절감시킬 수 있기 때문이다. 2010년에 전 세계 해수담수화 시장에서 역삼투, 다만 플래쉬 및 다중 효용 방식이 차지하는 비중은 각각 60, 30% 및 10%이었는데, 앞으로 역삼투법이 차지하는 비중이 더욱더 확대될 전망이다[5].

그러나 역삼투(RO, reverse osmosis)법은 반투막을 사이에 두고 해수의 삼투압 이상으로 압력을 가하여 담수를 생산하는 기술로서 공정은 단순하지만 고비용의 고압이 필요하고 막의 오염이 심하게 발생하여 전처리를 철저하게 해야 하는 등의 문제가 있어 앞으로 이를 대체할 수 있는 차세대 해수담수화 기술이 필요하다. 차세대 해수담수화 기술로 여겨지는 것이 정삼투에 의한 해수담수화 기술이다.

정삼투(FO, forward osmosis)는 반투막을 사이에 두고 해수와 해수보다 삼투압이 높은 용액(이를 유도용액이라 함)을 각각 유입시켜 두 용액간의 삼투압차에 의해 해수 중의 순수가 유도용액(DS, draw solution)으로 이동하도록 하는 공정이다. 정삼투 공정은 역삼투 공정에 비해 고압이 불필요하여 에너지 비용이 크게 절감되고 막오염도 현저하게 적게 발생된다. 그러나 정삼투 공정을 이용하여 해수로부터 담수를 계속적으로 생산하기 위해서는 회석된 유도용액에서 유도용질을 분리·회수하는 공정이 필요하고 이에 따른 추가비용의 문제점이 정삼투 공정을 상용화하는데 있어서 가장 큰 걸

림돌이 되고 있다[6].

반면에 유도용액으로 고농도 비료용액을 사용하여 해수담수화를 한다면, 이때의 생산수(담수)는 고농도 비료용액으로 이동하여 회석된 유도용액은 별도의 분리공정 없이 액비 또는 액적시비로 사용이 가능하므로 현재 정삼투 공정을 상용화하는데 있어서 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 유도용질의 분리·회수 문제를 해결할 수 있다. 비료용액을 유도용액으로 사용하는 정삼투(FDFO, Fertilizer-Driven Forward Osmosis)에서는 단순히 해수와 유도용액을 모듈 내로 도입시키는 매우 적은 양의 에너지만 필요하므로 현재 산업화되어 있는 기술은 물론 현재 개발되고 있는 해수담수화 기술 중 가장 에너지 소비가 적은 기술이다[7,8]. 담수화 방식에 따른 비용을 비교하여 Table 1에 나타내었다[9,10].

전 세계적으로 담수의 약 70%는 농업용수로 사용되고 있고, 비료는 고체비료에서 적하식 관수 장치의 물에 비료를 섞어 액비를 공급하는 적하시비(fertigation)로 점차 발전되어가고 있으며, 식물의 성장과 토양 및 지하수의 보호를 위하여 고체비료보다는 적하시비의 사용이 보다 바람직하다. 따라서 적하시비 방법으로 물 공급이 이루어지는 FDFO 방식에 의한 해수담수화 기술은 실현 가능성이 높은 차세대 해수담수화 방식이라고 할 수 있다[7].

호주 UTS (University of Technology Sydney)의 Shon 교수팀에서는 저 농도의 인공 염수를 대상으로 여러 가지 비료성분에 따른 수투과선속과 역용질 확산 등에 대한 기초 연구를 진행한 바 있다[11]. 또한 Jeong 등[12,13]은 6종의 비료를 유도용액으로 사용하여 해수담수화 성능을 평가한바 있으며, 제주지역에서 가장 많이 사용되는 비료 조성인 혼합비료를 유도용액으로 사용하여 해수담수화 성능에 대한 유도용액 농도의 영향을 조사한 바 있다.

본 연구는 해수담수화용 FDFO의 유도용액을 개발하기 위한 연구로서 유도용액으로 혼합비료의 활용 가능성을 살펴보았다. 용해도, 삼투압 및 pH 등을 고려하여 20

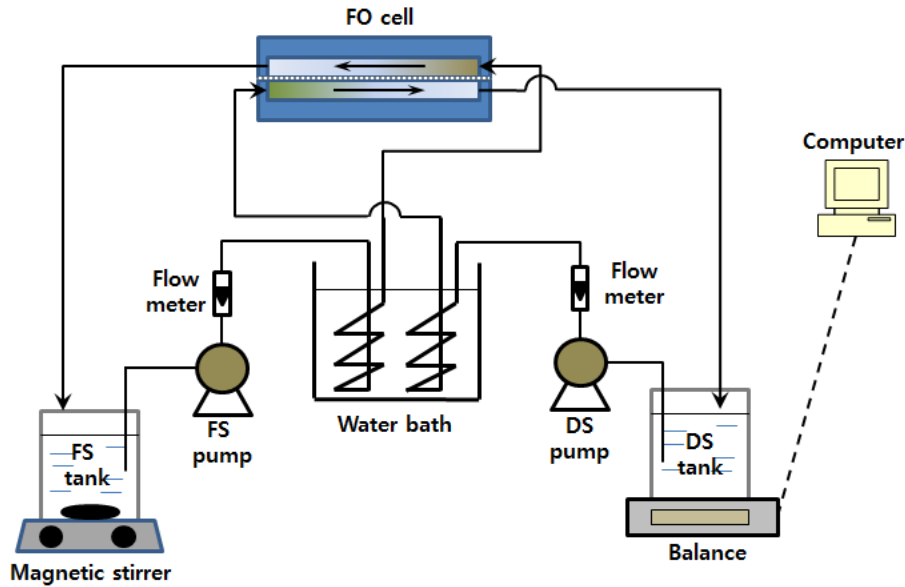


Fig. 1. Schematic diagram of FDFO system[11].

종의 혼합비료를 선정하고, 선정된 20종의 혼합비료 유도용액에 대하여 수투과선속(water flux), PR (performance ratio), 역용질선속(RSF, reverse solute flux) 및 비역용질선속(SRSF, specific reverse solute flux)을 측정하여 최적의 혼합비료 유도용액을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다[11]. 공급용액과 유도용액은 2개의 기어펌프(WT3000-1JA, Baoding Longer Precision Pump Co. Ltd, China)를 이용하여 정삼투 셀에 공급하였다. 정삼투 셀의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조(M20, LAUDA, Germany)를 이용하였으며, 운전 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

본 연구에 사용된 정삼투 셀의 가로, 세로 및 깊이는 각각 77, 26 mm 및 3 mm로써 유효막면적 20.02 cm^2 이 되도록 아크릴로 제작하였다. 정삼투 막은 활성층(activated layer)이 위로, 공극층(porous layer)이 밑으로 향하도록 하였으며, 공급용액(feed solution, 이하 FS)은 정삼투 막의 윗면으로 흐르게 하였고, 유도용액(draw solution, 이하 DS)은 정삼투 막의 밑면으로 공급용액과 향류로 흐르게 하였다. 본 연구에 사용된 정삼투 막은 HTI사에서 제조한 cellulose triacetate (CTA) 재질의 평

막(OsMemTM CTA-ES)으로서 최대 조업 온도와 압력은 각각 71°C 및 70 kPa 이며, 적정 pH 범위는 3~8이다.

2.2. 실험방법

PP (poly propylene) 재질의 공급용액 및 유도용액 탱크에 공급용액 및 유도용액을 각각 2 L씩 채우고 기어펌프를 사용하여 공급용액 및 유도용액을 정삼투 셀로 공급을 하였다. 공급용액과 유도용액은 각각 550 mL/min 및 750 mL/min 의 일정한 유량으로 향류로 흐르도록 하였으며, 셀을 지난 용액은 각각 공급용액 및 유도용액 탱크로 순환되도록 하였다. 정삼투 실험을 하기 전에 공급용액과 유도용액을 30분간 순환시켜 용액의 온도를 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시킨 후에 정삼투 실험을 수행하였으며, 운전은 4시간 동안 실시하였다.

정삼투에서의 투과선속(permeate flux)은 유도용액 탱크 내의 유도용액 질량 변화로부터 측정하였다. 유도용액의 질량 변화를 3분 간격으로 온라인에 의해 컴퓨터에 연결된 전자저울을 이용하여 연속적으로 기록하고, 이를 부피로 다시 환산하여 계산하였다. 모든 실험은 2회 이상 하였고, 그 결과치는 평균값을 사용하였다.

본 연구에 사용된 공급용액은 $35 \text{ g NaCl/L H}_2\text{O}$ 용액을 사용하였다. 유도물질은 용해도가 $3 \text{ mol/L H}_2\text{O}$ 이상인 8개의 단일 비료, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCl , K_2HPO_4 , KNO_3 , KHCO_3 , 및 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 중에서 2 종류의 비료를 혼합한 혼합비료를 사용하였다.

Table 2. List of Selected Chemical Fertilizers, and their Properties

Fertilizer	Chemical formula	Molecular weight	Solubility (mol/L H ₂ O)	pH (2 mol/L H ₂ O)	Purity (%)	Abbreviation
Ammonium nitrate	NH ₄ NO ₃	80.04	24.0	4.87	99.0	AN
Ammonium dihydrogen phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	115.03	3.5 ^{a)}	4.01	98.0	ADP
Diammonium hydrogen phosphate	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132.06	9.9 ^{b)}	7.74	99.0	DHP
Potassium chloride	KCl	74.54	4.6	6.95	99.5	PC
Potassium hydrogen phosphate	K ₂ HPO ₄	174.18	8.6	8.94	98.0	PHP
Potassium nitrate	KNO ₃	101.10	3.1	6.95	99.0	PN
Potassium hydrogen carbonate	KHCO ₃	100.12	3.3	7.84	99.0	PHC
Calcium nitrate	Ca(NO ₃) ₂	164.09	7.4	6.71	98.5	CN

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

^{b)} Solubility at 15°C.

Table 3. List of Blended Fertilizer Used for Draw Solution

Blended fertilizer		Abbreviation	Blended fertilizer		Abbreviation
NH ₄ NO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	AN + ADP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	K ₂ HPO ₄	DHP + PHP
NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	AN + DHP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	KNO ₃	DHP + PN
NH ₄ NO ₃	KCl	AN + PC	(NH ₄) ₂ HPO ₄	KHCO ₃	DHP + PHC
NH ₄ NO ₃	K ₂ HPO ₄	AN + PHP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Ca(NO ₃) ₂	DHP + CN
NH ₄ NO ₃	KNO ₃	AN + PN	KCl	K ₂ HPO ₄	PC + PHP
NH ₄ NO ₃	KHCO ₃	AN + PHC	KCl	KNO ₃	PC + PN
NH ₄ NO ₃	Ca(NO ₃) ₂	AN + CN	KCl	KHCO ₃	PC + PHC
NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	ADP + DHP	KCl	Ca(NO ₃) ₂	PC + CN
NH ₄ H ₂ PO ₄	KCl	ADP + PC	K ₂ HPO ₄	KNO ₃	PHP + PN
NH ₄ H ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄	ADP + PHP	K ₂ HPO ₄	KHCO ₃	PHP + PHC
NH ₄ H ₂ PO ₄	KNO ₃	ADP + PN	K ₂ HPO ₄	Ca(NO ₃) ₂	PHP + CN
NH ₄ H ₂ PO ₄	KHCO ₃	ADP + PHC	KNO ₃	KHCO ₃	PN + PHC
NH ₄ H ₂ PO ₄	Ca(NO ₃) ₂	ADP + CN	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	PN + CN
(NH ₄) ₂ HPO ₄	KCl	DHP + PC	KHCO ₃	Ca(NO ₃) ₂	PHC + CN

본 연구에 사용된 모든 유도물질은 Samchun Co. (Korea)의 1급 시약을 사용하였으며, 각 유도물질의 용해도 및 pH 등의 물리화학적 성질을 Table 2에 나타내었다. 여기서 각 유도물질의 용해도 값은 Perry's chemical engineers' handbook으로부터 구하였고[14], 각 유도용액의 pH는 OLI Stream Analyser 3.2을 이용하여 유도용액의 농도가 2 mol/L H₂O일 때의 값을 계산한 결과이다.

본 연구에서 사용한 혼합비료는 각각 용매(물) 1 L에 2 mol씩 혼합한 28개의 혼합비료 용액을 제조하고, 이 중에서 다시 pH가 3~8 범위에 있고, 고체 염이 석출되

지 않는 20개의 용액을 혼합유도용액으로 선택하여 사용하였다. 본 연구에서 선택하여 사용한 20개의 유도용액을 Table 3에 나타내었다.

2.3. 분석방법

단일비료 또는 혼합비료인 유도용액과 공급용액의 삼투압 및 pH는 OLI Stream Analyser 3.2 (OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 이용하여 계산하였다. 유도용액과 공급용액간의 삼투압차에 의해 공급용액에서 유도용액으로 이동하는 수투과전속은 4 시간 동안 유도용액 탱크를 컴퓨터와 온라인으로 연결

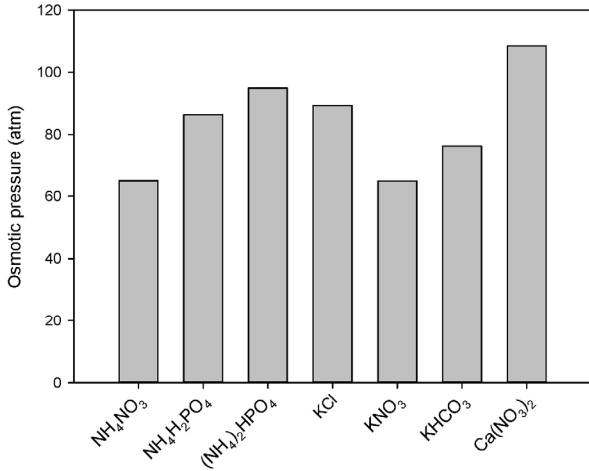


Fig 2. Osmotic pressure of draw solutions at 2 mol/L H₂O.

된 전자저울 위에 올려놓고 3분 간격으로 질량변화를 측정하여 구하였다. 유도용액 내의 용질이 공급용액으로 이동하는 역용질선속(RSF, reverse solute flux)은 실험이 종료된 후에 공급용액에 존재하는 질소(N), 인(P) 및 칼륨(K) 성분을 분석하였다. 칼륨(K) 성분은 원자흡광광도계(AA-6701, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였고, 질소(N)와 인(P)은 분광광도계인 DR-5000 (HACH, USA)을 이용하였다. 이 중 질소(N) 성분은 persulfate digestion method (Method 10072, HACH, USA), 인(P) 성분은 ascorbic acid method (Method 8048, HACH, USA)를 이용하여 각각 측정하였다[12].

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합비료 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 용해도가 높아야 한다. 또한 본 연구에 사용된 CTA 막의 적정 pH는 3에서 8이므로 가능한 이 범위를 넘지 않아야 한다.

따라서 본 연구에서 사용할 유도용질 후보로는 곡물의 필수 영양분(N, P 및 K)을 함유하고 있으며, 용해도(3 mol/L H₂O 이상)와 삼투압이 큰 것을 우선적으로 선정하고 이를 Table 2에 나타내었다. 또한 본 연구에 사용된 FO 막의 사용 가능한 pH의 범위는 3~8이므로 유도용액의 pH도 이 범위 내에 있는지를 조사하였다. 단일 비료 및 혼합 비료 성분의 삼투압과 pH는 OLI

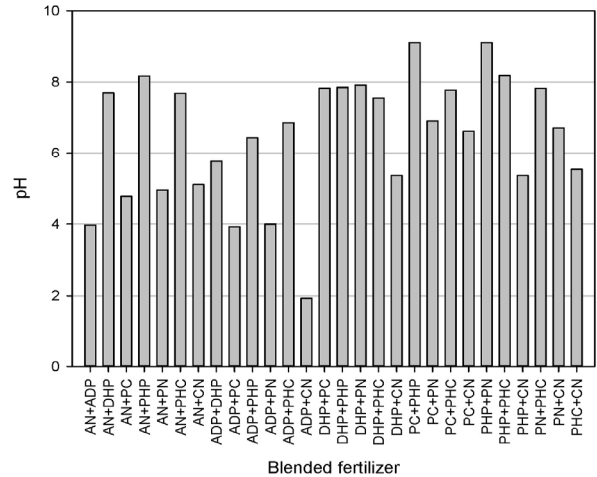


Fig 3. pH of blended draw solutions.

Stream Analyser 3.2 (OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, U.S.A.)를 이용하여 계산하였다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 2 mol/L H₂O의 농도에서 K₂HPO₄의 pH가 8.94이므로 K₂HPO₄를 제외한 NH₄NO₃, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, KCl, KNO₃, KHCO₃ 및 Ca(NO₃)₂의 경우에는 유도물질의 후보군으로 적합하였다. 이 유도물질들의 농도가 2 mol/L H₂O 일 때의 유도용액별 삼투압을 Fig. 2에 나타내었다. 유도용액의 삼투압은 Ca(NO₃)₂ > (NH₄)₂HPO₄ > KCl > NH₄H₂PO₄ > KHCO₃ > NH₄NO₃ > KNO₃의 순서로 크게 나타났다.

Fig. 3은 단일 비료로 선정된 8종의 비료 중 2종의 비료를 각각 (2 mol + 2 mol)/L H₂O로 혼합한 총 28 혼합비료의 pH를 OLI 프로그램에 의해 계산된 것을 나타낸 그림이다. 그림에 나타낸 바와 같이 KCl과 K₂HPO₄의 혼합비료(PC+PHP)와 K₂HPO₄와 KNO₃의 혼합비료(PHP+PN) 유도용액은 pH가 8.2보다 높게 나타났다, NH₄H₂PO₄와 Ca(NO₃)₂의 혼합비료(ADP+CN) 유도용액은 pH가 3보다 낮게 나타나 혼합 유도용액에서 제외하였다. NH₄NO₃와 K₂HPO₄의 혼합비료(AN+PHP) 유도용액과 K₂HPO₄와 KHCO₃의 혼합비료(PHP+PHC) 유도용액의 경우 pH는 각각 8.17 및 8.18로서 8을 크게 벗어나지 않아 일단 후보군으로 선정하였다.

또한 NH₄H₂PO₄와 KCl의 혼합비료(ADP+PC) 유도용액과 NH₄H₂PO₄와 K₂HPO₄의 혼합비료(ADP+PHP) 유도용액의 경우에는 KH₂PO₄ 침전물이 생성되어 혼합 유도용액에서 제외하였다. 또한 (NH₄)₂HPO₄와 Ca(NO₃)₂의 혼합비료(DHP+CN) 유도용액과 K₂HPO₄와 Ca(NO₃)₂의

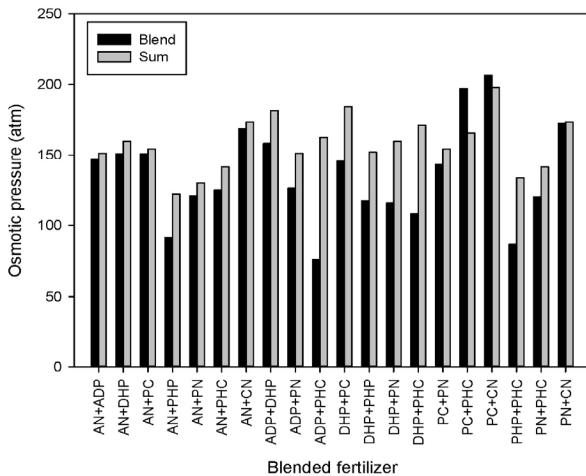


Fig. 4. Osmotic pressure of blended draw solutions.

혼합비료(PHP+CN) 유도용액에서는 CaHPO_4 침전물이 각각 생성되며, KHCO_3 와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합비료(PHC+CN) 유도용액은 CaCO_3 침전물이 생성되어 혼합비료 유도용액에서 제외하였다.

28개의 혼합비료 용액 중에서 pH 사용범위 내에 있지 않은 것(3종의 혼합비료)과 침전물이 생성되는 것(5종의 혼합비료)을 제외한 총 20종의 혼합비료 유도용액에 대하여 삼투압을 OLI Stream Analyser에 의해 계산하고, 이 혼합비료 유도용액의 삼투압(Blend)을 단일비료 유도용액의 삼투압의 합(Sum)과 비교하여 이를 Fig. 4에 나타내었다.

그림에 나타난 바와 같이 KCl과 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합비료(PC+CN) 유도용액의 삼투압이 206.5 atm으로 가장 높게 나타났으며, 반면에 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 KHCO_3 의 혼합비료(ADP+PHC) 유도용액의 삼투압이 76.2 atm으로 가장 낮게 나타났다. 혼합비료의 삼투압은 KCl (PC)를 함유한 혼합비료가 대체로 삼투압이 높게 나타났으며, 단일 비료 성분의 삼투압이 가장 높은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (CN)의 경우에도 K_2HPO_4 와의 혼합을 제외하고는 대체로 높게 나타났다.

또한 KCl과 KHCO_3 의 혼합비료(PC+PHC) 유도용액과 KCl과 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합비료(PC+CN) 유도용액을 제외하고는 단일비료 삼투압의 합(Sum)이 혼합비료의 삼투압보다 높게 나타났다. 이러한 이유는 혼합비료의 경우 용해된 이온 간의 상호작용에 의해 삼투압이 감소되기 때문으로 판단된다.

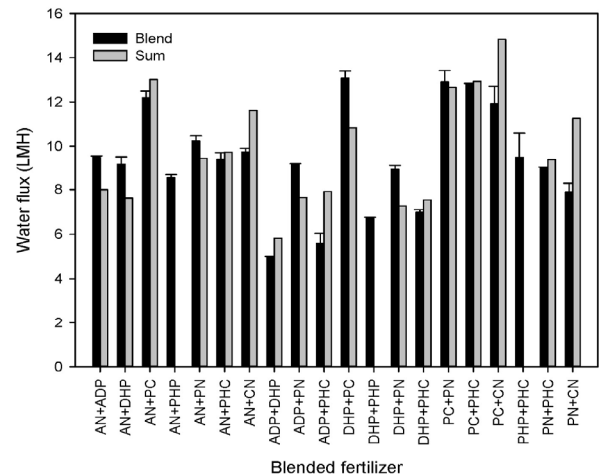


Fig. 5. Water flux of blended draw solutions.

3.2. 혼합비료의 수투과선속

Fig. 5에 20개의 혼합비료를 유도용액으로 하고 해수를 공급용액으로 하여 정삼투 실험한 후 혼합 유도용액의 수투과선속(Blend)과 그 혼합 유도용액을 구성하는 각 유도용액(2 몰랄농도)에서 측정된 수투과선속의 합(Sum)을 비교하여 나타내었다. K_2HPO_4 (PHP)의 경우 pH가 높아(8.94) 수투과선속 측정을 실시하지 않아 수투과선속의 합(Sum)을 비교하여 나타낼 수 없었다. 그림에 나타난 바와 같이 혼합 유도용액의 수투과선속(Blend)은 단일 유도용액의 수투과선속의 합(Sum)과 큰 차이가 없었다. 일부 혼합비료 용액의 수투과선속이 단일비료 수투과선속의 합과 차이가 나는 것은 혼합비료 용액에서 용해된 이온 간의 상호작용 및 해리 정도의 차이에 의한 것으로 판단된다.

또한 KCl (PC)을 함유한 혼합비료의 수투과선속이 다른 혼합비료에 비해 높게 나타났는데, 이는 KCl의 해리 정도가 다른 단일비료에 비해 높기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 혼합비료의 수투과선속을 높이는 데에는 KCl이 효과적임을 알 수 있었다. NH_4NO_3 와 KCl의 혼합비료(AN+PC) 유도용액, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 KCl의 혼합비료(DHP+PC) 유도용액, KCl과 KNO_3 의 혼합비료(PC+PN) 유도용액, KCl과 KHCO_3 의 혼합비료(PC+PHC) 유도용액 및 KCl과 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합비료(PC+CN) 유도용액의 수투과선속은 각각 12.20, 13.09, 12.91, 12.82 및 11.92 LMH로 나타났다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액의 수투과선속은 4.95 LMH로서 가장 낮았다.

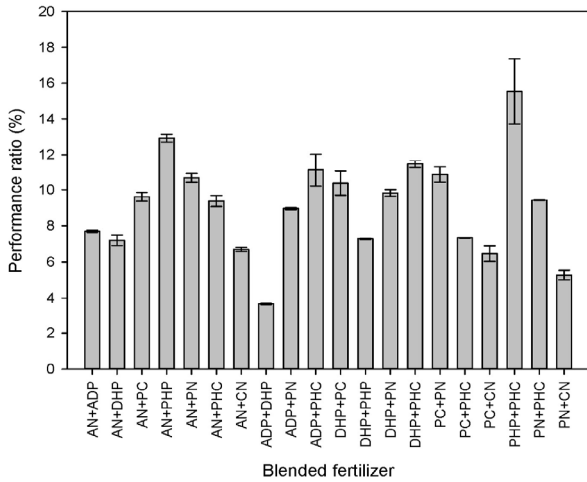


Fig. 6. Performance ratio of blended draw solutions.

3.3. 혼합비료의 PR (performance ratio)

정삼투 막의 이론적인 수투과선속(J_{the})은 두 용액 사이의 삼투압 차에 의하여 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 π_{DS} 와 π_{FS} 는 각각 유도용액(DS)와 공급용액(FS)의 삼투압이고, A_p 는 막투과계수(membrane permeability coefficient)이며, σ 는 반사계수(reflection coefficient)이다.

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

막투과 계수는 가압 셀을 이용하여 압력차 변화에 따른 수투과선속 변화를 측정하여 직선관계식으로부터 구하였으며, 막투과 계수 값은 $1.029 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm})$ 이었다. 또한 정삼투 막의 염배제(salt rejection)은 95% 이상이나, 본 연구에서는 100% 배제로 가정하여 이론적 투과선속을 계산하였다.

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 나타낸다.

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

Fig. 6은 혼합비료를 유도용액으로 하고 해수를 공급용액으로 하여 정삼투 실험한 후 유도용액별 PR을 나타낸 그림이다. K_2HPO_4 와 KHCO_3 의 혼합비료(PHP+PHC) 유도용액의 PR이 15.54%로 가장 높게 나타났으며,

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액의 PR은 3.68%로 가장 낮게 나타났다. K_2HPO_4 와 KHCO_3 의 혼합비료(PHP+PHC) 유도용액의 PR이 높은 것은 Fig. 5 및 Fig. 4에 각각 나타낸 바와 같이 수투과선속은 비교적 높은 반면에 삼투압이 낮게 나타났다. 반대로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액의 PR이 가장 낮게 나타난 것은 삼투압은 높고, 반면에 수투과선속은 가장 낮았기 때문이다. 또한 KCl (PC)를 포함하고 있는 혼합비료 유도용액의 PR이 KCl을 포함하지 않은 혼합비료에 비해 비교적 낮게 나타났는데, 그 이유는 삼투압이 KCl을 포함한 혼합비료에 비해 비교적 높게 나타났기 때문이다.

3.4. 혼합비료의 역용질선속

혼합비료를 구성하는 7종의 유도물질 중에서 질소(N) 성분이 존재하는 NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KNO_3 및 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 칼륨(K) 성분을 함유하고 있는 KCl, KNO_3 및 KHCO_3 , 그리고 인(P) 성분을 함유하고 있는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 에 대하여 질소, 칼륨 및 인 성분의 역용질선속(RSF, reverse solute flux)과 비역용질선속을 각각 측정하여 비교하였다. 특히 질소와 인은 부영양화를 일으키는 물질이므로 역용질선속과 비역용질선속의 측정은 매우 중요하다.

역용질선속은 식 (3)을 이용하여 계산하였다. 여기서 2.0은 공급용액의 초기 부피(L), T는 운전시간(hr), ΔV 는 운전시간 동안 공급용액에서 유도용액으로 이동한 물의 전체 부피(L), C_s 는 실험이 종료된 후 공급용액 내에 존재하는 유도물질의 농도(mmol/L)이며, A는 정삼투 막의 단면적(m^2)이다. 이때, 식 (3)에 의해 계산된 역용질선속의 단위는 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 로 표현된다.

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

Fig. 7은 20종의 혼합비료를 유도용액으로 하고 공급용액을 해수로 하여 정삼투 실험한 후 공급용액의 질소, 칼륨 및 인의 역용질선속을 측정한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 유도용액의 질소, 칼륨 및 인의 역용질선속은 질소(N) > 칼륨(K) > 인(P)의 순으로 나타났다.

Fig. 7 (a)는 20개의 혼합비료 중에서 질소 성분을 함유하지 않은 KCl과 KHCO_3 의 혼합비료(PC+PHC) 유도

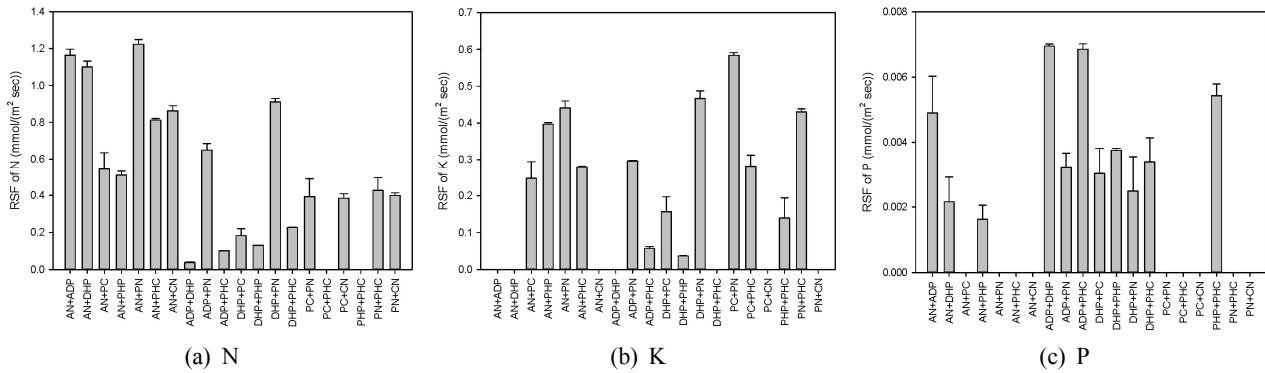


Fig. 7. Reverse solute flux of blended draw solutions.

용액과 K_2HPO_4 와 $KHCO_3$ 의 혼합비료(PHP+PHC) 유도용액을 제외한 18개의 유도용액별로 질소 성분의 역용질전속을 나타낸 그림이다. 그림에서 NO_3^- 를 함유하고 있는 혼합비료 유도용액의 질소 역용질전속이 NO_3^- 를 함유하지 않은 혼합비료 용액에 비해 비교적 높게 나타났다. 그중에서 NH_4NO_3 와 KNO_3 의 혼합비료(AN+PN) 유도용액의 역용질전속이 $1.224 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ 로 가장 높게 나타났는데, 이는 NH_4NO_3 와 KNO_3 에 함유된 NO_3^- 가 잘 투과되기 때문으로 판단된다. 반면에 질소를 함유하면서 질소의 역용질전속이 가장 낮은 것은 $NH_4H_2PO_4$ 와 $(NH_4)_2HPO_4$ 의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액으로서 질소의 역용질전속은 $0.038 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ 로 나타났으며, 단일비료 성분을 유도용액으로 하는 실험에서 두 성분의 질소 역용질전속이 낮게 나타난 것과 무관하지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 7 (b)에는 20개의 혼합비료 유도용액 중에서 칼륨 성분을 함유하고 있는 13개 유도용액별 칼륨 성분의 역용질전속을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 KNO_3 를 함유하고 있는 유도용액의 칼륨 역용질전속이 KNO_3 를 함유하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타났다. 칼륨의 역용질전속이 가장 높은 유도용액과 가장 낮은 유도용액은 각각 KCl과 KNO_3 의 혼합비료(PC+PN) 유도용액과 $(NH_4)_2HPO_4$ 와 K_2HPO_4 의 혼합비료(DHP+PHP) 유도용액으로 칼륨의 역용질전속은 각각 0.584 와 $0.037 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ 이었다.

Fig. 7 (c)는 20개의 혼합비료 유도용액 중에서 인 성분을 함유하고 있는 11종의 혼합 유도용액별 인 성분의 역용질전속을 나타낸 그림이다. ADP ($NH_4H_2PO_4$)를 포함하고 있는 유도용액의 인 역용질전속이 ADP를 함유하지 않은 유도용액의 인 역용질전속이 비교적 높게 나

타났다. 여기서 ADP를 포함하고 있는 유도용액이 포함하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타난 이유는 DHP ($(NH_4)_2HPO_4$) 보다 ADP의 인 역용질전속이 높게 나타난 것과 무관하지 않은 것으로 사료된다. ADP를 함유한 유도용액 중에서 가장 높게 나타난 유도용액은 $NH_4H_2PO_4$ 와 $(NH_4)_2HPO_4$ 의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액으로서 $0.0069 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{sec})$ 로 나타났으며, 이는 혼합비료 유도용액에 포함된 2개의 단일비료 성분에 모두 인 성분을 함유하였기 때문으로 판단된다.

K_2HPO_4 의 pH는 8.94로서 FO 막의 조업 범위를 벗어나므로 K_2HPO_4 를 단일비료 유도용액으로 사용한 FDFO 실험은 실시하지 않았다.

3.5. 혼합비료의 비역용질전속

FDFO에서 유도용액은 수투과속도가 클수록 역용질전속이 작을수록 우수한 성능을 갖고 있는 유도용액이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 역용질전속과 수투과속도를 동시에 비교할 수 있도록 수투과속도(J_{exp})에 대한 역용질전속(RSF)의 비를 식 (4)와 같이 비역용질전속(SRSF, specific reverse solute flux)으로 정의하고, 이를 유도용액의 평가에 사용하였다.

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

Fig. 8은 20개의 혼합비료를 유도용액으로 하고 공급용액을 해수로 하여 FDFO 실험을 실시하고, 공급용액의 질소, 칼륨 및 인의 비역용질전속을 측정하여 그 결과를 나타낸 그림이다. 비역용질전속은 질소(N) > 칼륨(K) > 인(P)의 순으로 나타났다. 이러한 결과는 정 등

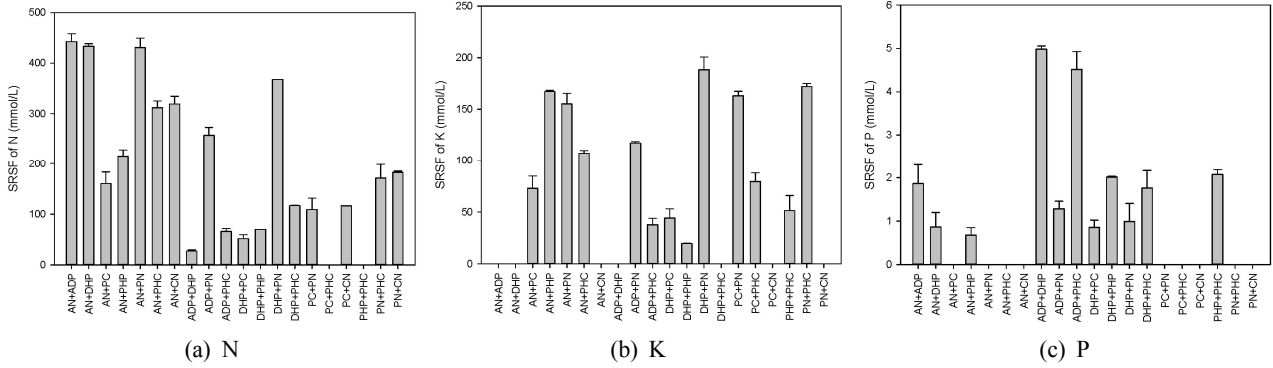


Fig. 8. Specific reverse solute flux of blended draw solutions.

[12]의 결과와 유사하였다.

Fig. 8 (a)는 20개의 혼합비료 유도용액 중에서 18개의 질소 성분을 함유한 유도용액별로 질소의 비역용질선속을 나타낸 그림이다. NO₃⁻를 함유한 유도용액이 NO₃⁻를 함유하지 않은 유도용액에 비해 비역용질선속이 비교적 높게 나타났다. 이러한 결과는 역용질선속에 대한 결과와 같은 결과이다. 가장 높은 질소의 비역용질선속을 나타내는 혼합비료는 NH₄NO₃와 NH₄H₂PO₄의 혼합비료(AN+ADP) 유도용액에서 442.2 mmol/L로 나타났다. 또한 질소의 비역용질선속이 가장 낮은 유도용액은 NH₄H₂PO₄와 (NH₄)₂HPO₄의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액에서 27.3 mmol/L로 나타났다.

Fig. 8 (b)에는 20개의 혼합비료 유도용액 중에서 13개의 칼륨 성분을 함유한 유도용액에 대하여 칼륨의 비역용질선속을 나타내었다. 역용질선속의 결과와 동일하게 KNO₃를 포함한 유도용액의 비역용질선속이 KNO₃를 포함하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타났다. 칼륨 성분의 비역용질선속이 가장 높게 나타난 유도용액은 (NH₄)₂HPO₄와 KNO₃의 혼합비료(DHP+PN) 유도용액으로서 188.4 mmol/L이었으며, 가장 낮게 나타난 유도용액은 (NH₄)₂HPO₄와 K₂HPO₄의 혼합비료(DHP+PHP) 유도용액으로서 19.6 mmol/L이었다.

Fig. 8 (c)는 20개의 혼합비료 유도용액 중에서 11개의 인 성분을 함유하고 있는 유도용액에 대하여 인의 비역용질선속을 나타낸 그림이다. 인 성분의 역용질선속에 대한 결과와 동일하게 ADP (NH₄H₂PO₄)를 함유한 유도용액이 ADP를 함유하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타났다. 인의 비역용질선속이 가장 높게 나타난 유도용액은 NH₄H₂PO₄와 (NH₄)₂HPO₄의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액으로서 4.98 mmol/L이었으며,

가장 낮은 유도용액은 NH₄NO₃와 K₂HPO₄의 혼합비료(AN+PHP) 유도용액으로서 0.68 mmol/L이었다.

비역용질선속은 수투과선속과 역용질선속을 모두 고려한 인자로서 비역용질선속으로 혼합유도용액의 성능을 평가할 수 있다. 질소의 비역용질선속은 NH₄H₂PO₄와 (NH₄)₂HPO₄의 혼합비료(ADP+DHP) 유도용액에서 27.3 mmol/L로 가장 낮았고, 칼륨의 비역용질선속은 (NH₄)₂HPO₄와 K₂HPO₄의 혼합비료(DHP+PHP) 유도용액에서 19.6 mmol/L로 가장 낮았고, 인의 비역용질선속은 NH₄NO₃와 K₂HPO₄의 혼합비료(AN+PHP) 유도용액에서 0.68 mmol/L로 가장 낮았다.

따라서 (NH₄)₂HPO₄와 KCl의 혼합비료(DHP+PC) 유도용액은 비료의 필수성분인 질소, 인 및 칼륨을 모두 포함하고 있을 뿐만 아니라, 수투과선속이 크고 질소, 인 및 칼륨의 역용질선속이 작아 FDFO를 이용한 해수담수화용 유도용액의 유도물질로서 가장 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 FDFO (fertilizer-drawn forward osmosis)에 적합한 새로운 유도용액을 찾기 위하여 20종의 혼합비료를 유도용액으로 사용하여 수투과선속(water flux), PR (performance ratio), 역용질선속(RSF, reverse solute flux) 및 비역용질선속(SRSF, specific reverse solute flux)을 측정하였으며, 각 혼합비료 유도용액의 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유도용액의 삼투압은 Ca(NO₃)₂ > (NH₄)₂HPO₄ > KCl > NH₄H₂PO₄ > KHCO₃ > NH₄NO₃ > KNO₃의 순서로 크게 나타났다.

2. KCl과 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합비료(PC+CN) 유도용액의 삼투압이 206.5 atm으로 가장 높게 나타났으며, 반면에 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 KHCO_3 의 혼합비료 유도용액(ADP+PHC)의 삼투압이 76.2 atm으로 가장 낮게 나타났다.

3. KCl (PC)을 함유한 혼합비료의 수투과선속이 다른 혼합비료에 비해 높게 나타났으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 KCl의 혼합비료(DHP+PC) 유도용액의 수투과선속은 13.09 LMH로 나타났다.

4. NO_3^- 를 함유하고 있는 혼합비료 유도용액의 질소 역용질선속과 비역용질선속이 NO_3^- 를 함유하지 않은 혼합비료 용액에 비해 비교적 높게 나타났다.

5. 인 성분의 역용질선속과 비역용질선속은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 함유한 유도용액이 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 함유하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타났다.

6. 칼륨 성분의 역용질선속과 비역용질선속은 KNO_3 를 함유한 유도용액이 KNO_3 를 함유하지 않은 유도용액에 비해 비교적 높게 나타났다.

7. 따라서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 KCl의 혼합비료(DHP+PC) 유도용액은 비료의 필수성분인 질소, 인 및 칼륨을 모두 포함하고 있을 뿐만 아니라, 수투과선속이 크고 질소, 인 및 칼륨의 역용질선속이 작아 FDFO를 이용한 해수담수화용 유도용액의 유도물질로서 가장 적합하다고 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", *Membr. J.*, **22**, 369 (2012).
2. H. Y. Hwang, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of cellulose triacetate membranes for reverse osmosis", *Membr. J.*, **17**, 277 (2007).
3. Global Water Intelligence, "Desalination markets 2010" (2010).
4. E. O. Ko, J. D. Moon, and J. M. Park, "Status-of-arts of desalination technology", *Membr. J.*, **20**, 185 (2010).
5. S. G. Kang, J. K. Moon, S. J. Jin, K. Y. Kim, and B. J. Lee, "Lower energy seawater desalination technology using reverse osmosis", *RIST journal*, **26**, 32 (2012).
6. 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).
7. S. Phnutsho, H. K. Shon, S. Hong, S. Lee, S. Vigneswaran, and J. Kandasamy, "Fertilizer drawn forward osmosis desalination: the concept, performance and limitation for fertigation", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **11**, 147 (2012).
8. S. Phnutsho, 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).
9. Y. C. Kim, Y. Kim, S. J. Park, and U. S. Yun, "Technology development trend of desalination/generation plant using forward osmosis", *State of the art report*, **21**, 28 (2009).
10. B. J. Lee, "Introduction of desalination trend and new technology", *Engineering & Construction Technology*, **28**, 38 (2014).
11. S. Phnutsho, 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).
12. 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).
13. N. Jeong, S. G. Kim, and H. W. Lee, "Evaluation the performance of draw solutions in forward osmosis desalination using fertilizer as draw solution", *Membr. J.*, **24**, 400 (2014).
14. R. H. Perry and D. H. Green, "Perry's chemical engineers' handbook", pp. 121-123, McGraw Hill, New York, NY (1997).