

비료 유도용액의 정삼투를 이용한 하수의 재이용 및 농축

김승건 · 이호원[†]

제주대학교 생명화학공학과
(2019년 1월 18일 접수, 2019년 1월 21일 심사, 2019년 1월 23일 채택)

Reuse and Concentration of Sewage by Forward Osmosis Using Fertilizer as Draw Solution

Seung-Geon Kim and Ho-Won Lee[†]

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehakno, Jeju-si, Jeju Province 63243, Korea
(Received January 18, 2019; Revised January 21, 2019; Accepted January 23, 2019)

초 록

본 연구에서는 하수의 재이용과 농축에 비료를 유도용액으로 하는 정삼투 기술을 적용하였다. 1차 침전지 유입수를 30 min간 정지한 상등액(Sewage-1), 1차 침전지 유출수를 30 min간 정지한 상등액(Sewage-2), 1차 침전지 유출수를 1 μm 카트리지 필터에 의해 여과한 여과액(Sewage-3)의 3종류의 하수를 대상으로 하였다. 유도용액은 삼투압, 용해도 및 pH를 고려하여 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 및 KHCO_3 의 8종류의 유도용액을 사용하였다. Sewage-3를 대상으로 한 경우의 수투과선속은 하수처리장 방류수의 수투과선속과 거의 유사하였으며, Sewage-1와 Sewage-2의 수투과선속에 비해 크게 나타났다. 비역용질선속은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 가장 작았으며, 반대로 NH_4NO_3 가 가장 크게 나타났다. 본 연구에 사용된 유도용액 중에서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비료의 주요 성분인 질소와 인을 포함하고 있을 뿐 아니라 낮은 비역용질선속을 갖고 있어서 하수의 재이용과 농축에서 가장 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단되었다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 유도용액으로 사용한 경우, Sewage-3에 대한 24 h 후의 농축인자는 1.72이었다.

Abstract

In order to reuse and concentrate the sewage, a forward osmosis using fertilizer as draw solution was applied. Sewage-1, which is the supernatant after settling for 30 minutes for the primary settling basin influent, and Sewage-2, which is the supernatant after settling for 30 minutes for the effluent, and Sewage-3, which is the filtrate filtered through a 1 μm cartridge filter for the effluent were tested. Eight draw solutions of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 , and KHCO_3 were used in consideration of osmotic pressure, solubility and pH. In the case of Sewage-3, the permeate flux was almost similar to that of the discharge water of the sewage treatment plant, and was larger than that of Sewage-1 and Sewage-2. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was the smallest, and NH_4NO_3 was the largest in the specific reverse solute flux. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was found to be most useful for the reuse and concentration of sewage because it contains nitrogen and phosphorus, which are the major components of fertilizer, as well as low specific reverse solute flux. When $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was used as the draw solution, the concentration factor after 24 hours for Sewage-3 was 1.72.

Keywords: Reuse, Concentration, Sewage, Forward osmosis, Fertilizer

1. 서 론

하수처리수의 재이용은 기후변화로 인한 물 부족에 능동적으로 대처하고 지속가능한 수자원을 확보하기 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로서 물이용 정책의 핵심적인 역할을 하고 있다. 물이용 측면에서 볼 때 농업용수는 수자원 수요량의 가장 큰 부분을 차지하고 있어

서 농업용수로의 하수 재이용은 지속가능한 수자원의 확보 측면에서 매우 중요하며, 생활하수를 처리하여 관개용수로 재이용하려는 노력을 많은 나라에서 하고 있다[1].

제주시와 서귀포시에서 도시 확장에 따른 사설 지하수 개발은 계속 증가하는 추세에 있으며, 일부 지역의 지하수 오염, 염분 농도 증가 등의 현상은 국지적으로 지하수 개발이 한계에 이른 것으로 보고되고 있다. 제주특별자치도 전체 수자원 수요량 중 농업용수는 72%를 차지할 것으로 예상하고 있다[2]. 특히 판포 지역은 제주도내 대표적인 소우지역으로 지형적 영향으로 9~11월에는 강수량이 적은 반면에 용수 수요량이 급증하여 매년 물부족 문제가 심각하여 지하수 개발이 한계에 이르러 대체 수자원 개발이 요구되는 지역이다. 뿐만 아니라 제주 하수처리장은 처리 용량 초과로 인해 미처리된 하수가 그대로 바다로

[†] Corresponding Author: Jeju National University,
Dept. of Chemical and Biological Engineering, 102 Jejudaehakno, Jeju-si, Jeju Province 63243, Korea
Tel: +82-64-754-3684 e-mail: hwlee@jejunu.ac.kr

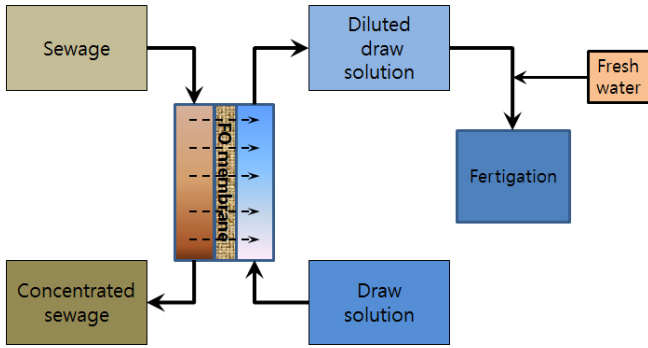


Figure 1. Forward osmosis using fertilizer as draw solution.

방류되는 사태가 이어지고 있어 하수처리 시설 증축 등의 개선이 시급하다.

농업용수로의 하수처리수의 재이용수는 재배 작물 및 관개방법에 따라 요구되는 처리수질의 수준이 다양하다. 하수처리수의 재이용수의 사용에 따라 증가하는 용존 물질들의 영향은 일반적으로 염도, 나트륨 농도, 이온 독성 등으로 평가된다. 또한 미량의 금속 및 무기물질, 유기물질, pH 및 온도와 같은 수질 파라미터가 재이용수의 사용에 영향을 미칠 수 있다[3].

반면에 하수처리수의 재이용수는 관개에 유익하다고 여겨지는 질소, 인, 칼륨 등 다량 영양물질들을 포함하며, 재이용수의 수질은 공중 보건과 건강한 식물 생장을 보장하기 위하여 지속적인 모니터링이 필요하다. 농업용수 관개를 위한 물 재이용은 작물의 종류와 필요 수량 및 수질, 장소의 특성, 운영비용 등을 고려해야 한다.

하수처리수의 재이용수를 농업용수로 활용하기 위하여 가장 중요한 해결 과제는 수처리 공정기술 분야뿐만 아니라 하수를 관개수로 활용하는 영농관리기술과 하수 중 포함된 염분에 의한 토양오염 문제 등이다. 특히 토양에서의 염분 축적은 지속적으로 진행되어 작물생육의 저해 요소가 되므로 하수 중의 염분제거는 하수처리수의 재이용에 있어서 매우 중요하다[4].

하수 중의 염을 제거하는 기술의 경향은 에너지가 적게 소모되는 기술로 변화되고 있다. 정삼투 공정(forward osmosis, FO)은 막을 사이에 두고 하수와 유도용액 간의 삼투압차를 이용하여 재이용수를 생산할 수 있는 기술로서, 역삼투 공정에 비해 막오염이 절감되고 고압이 불필요하여 에너지가 크게 절감될 수 있는 기술이다. 그러나 정삼투 기술에 의해 재이용수를 계속적으로 생산하기 위해서 희석된 유도용액을 분리하는 추가 공정이 필요하다는 문제가 있다[5,6].

반면에 비료 유도용액의 정삼투 기술을 이용한 하수처리수의 재이용 공정은 고농도 비료를 유도용액으로 사용하여 정삼투에 의해 하수처리수로부터 재이용수를 생산하는 기술로서 생산된 담수를 별도의 분리 없이 액비 또는 적하시비(fertigation)로 사용이 가능하므로 에너지 비용을 획기적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라 토양 및 지하수를 보호할 수 있는 친환경 공정이다. Figure 1에 비료 유도용액의 정삼투 기술을 이용한 하수 재이용 공정을 나타내었다[7].

UTS 대학의 Shon 교수팀[7,8]에서는 인공 염수를 대상으로 여러 종류의 비료 유도용액의 정삼투를 적용하여 활용 가능성을 제시한 바 있으며, Kim 등[9]은 하수처리장 방류수에 비료 유도용액의 정삼투를 적용하여 이에 대한 기초 데이터를 제시한 바 있다.

본 연구의 목적은 비료를 유도용액으로 하는 정삼투 기술을 하수에 적용하고 이에 대한 테스트를 함으로써 하수의 재이용과 농축에 비료

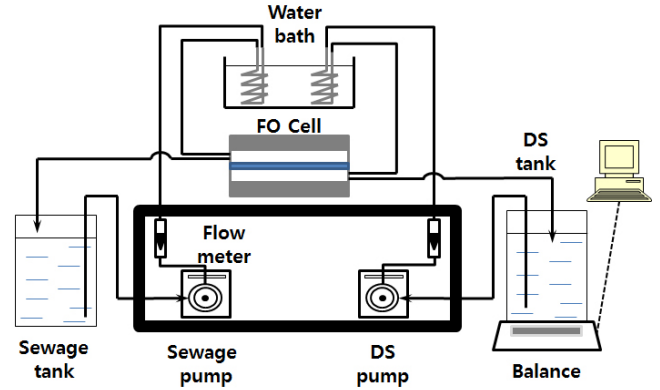


Figure 2. A Schematic diagram of FO test system using fertilizer as draw solution.

유도용액의 정삼투 기술에 대한 기본 설계 데이터를 제시하는데 있다. 특히 본 기술을 하수의 농축에 활용할 수 있다면 하수로부터 농업용수를 생산할 수 있을 뿐만 아니라 폭기조에 도입되는 하수의 양을 줄이는 효과가 있을 것으로 기대된다.

이를 위하여 본 연구에서는 활성슬러지공법에 의해 처리되고 있는 J 하수처리장의 1차 침전지 및 폭기조로 유입되기 전의 하수를 대상으로 비료 유도용액의 정삼투 기술을 적용하였다. 이때 사용한 유도용액은 하수처리장 방류수의 재이용에서 검출된 바 있는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl, KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 및 KHCO_3 의 8종류의 용질을 탈이온수에 각각 용해된 것을 사용하였으며, 유도용액별로 수투과선속, 역용질선속 및 비역용질선속을 측정하여 최적의 유도용액을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

Figure 2는 비료를 유도용액으로 사용한 정삼투 실험장치의 모식도를 나타낸 것이다. 하수는 다이어프램 펌프(DWP- 62163A, Moterbank, KOREA)를 이용하여 정삼투 실험용 셀에 공급하였고, 유도용액은 기어펌프(WT3000 -1JA, Baoding Longer Precision Pump Co. Ltd, China)를 이용하여 셀에 공급하였다.

셀의 가로, 세로 및 깊이는 각각 110, 36 및 3 mm로서 막면적이 $3,960 \text{ mm}^2$ 가 되도록 아크릴로 제작하였고, 항온조(M20, LAUDA, Germany)를 이용하여 셀의 온도를 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

본 연구에 사용된 정삼투 막은 HTI사에서 제조한 cellulose triacetate (CTA) 재질의 평막(OsMem™ CTA-ES)으로서 막의 활성층(activated layer)이 위로 향하도록 하였고, 이 위로 하수가 흐르게 하였으며, 막의 밑면으로 유도용액(draw solution, DS)이 하수와 향류가 되도록 흐르게 하였다. 본 연구에 사용된 FO 막의 자세한 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

PE 재질의 하수 및 유도용액 탱크에 하수 및 유도용액을 각각 2 L 씩 채우고, 펌프를 각각 사용하여 하수 및 유도용액을 각각 정삼투 실험용 셀로 공급을 하였다. 하수와 유도용액은 모두 500 mL/min의 일정한 유량으로 향류로 흐르도록 하였고, 정삼투 실험용 셀을 통과한 용액은 각각 하수 및 유도용액 탱크로 순환되도록 하였으며, 운전은

Table 1. Operating Limits and Guidelines of FO Membrane Used

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

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

| Fertilizer | Chemical formula | Molecular weight | Purity (%) | Solubility (mol/L H ₂ O) | pH ^{c)} | Osmotic Pressure ^{d)} (atm) |
|-------------------------------|--|------------------|------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| Ammonium nitrate | NH ₄ NO ₃ | 80.04 | 99.0 | 24.0 | 4.87 | 86.3 |
| Ammonium dihydrogen phosphate | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 115.03 | 98.0 | 3.5 ^{a)} | 4.01 | 89.3 |
| Calcium nitrate | Ca(NO ₃) ₂ | 164.09 | 98.5 | 7.4 | 6.71 | 76.3 |
| Diammonium hydrogen phosphate | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 132.06 | 99.0 | 9.9 ^{b)} | 7.74 | 64.9 |
| Potassium chloride | KCl | 74.54 | 99.5 | 4.6 | 6.95 | 87.7 |
| Potassium hydrogen phosphate | K ₂ HPO ₄ | 174.18 | 98.0 | 8.6 | 8.94 | 64.9 |
| Potassium nitrate | KNO ₃ | 101.10 | 99.0 | 3.1 | 6.95 | 95.0 |
| Potassium hydrogen carbonate | KHCO ₃ | 100.12 | 99.0 | 3.3 | 7.84 | 66.4 |

^{a)}D. R. Lide, "Handbook of chemical and physics" 84th., p. 40, CRC press, London (2004), ^{b)}Solubility at 15 °C, ^{c)}2 mol/L H₂O

24 h 동안 실시하였다.

수투과선속(water permeate flux)은 유도용액 탱크 내의 유도용액의 질량변화로부터 측정하였다. 유도용액의 질량변화는 10 min 간격으로 온라인에 의해 컴퓨터에 연결된 전자저울을 이용하여 연속적으로 기록하고, 이를 부피로 다시 환산하여 계산하였다.

본 연구에서는 하수의 수량을 줄이고 동시에 하수로부터 재이용수를 얻기 위하여 1차 침전지 및 폭기조로 유입되기 전의 하수를 각각 처리 대상으로 하였으며 하수 중의 부유물질을 제거하기 위하여 하수를 침전 또는 여과한 후 사용하였다. 즉, J 하수처리장 1차 침전지 유입수를 30 min간 정지한 후의 상등액(이하 Sewage-1)과 1차 침전지 유출수를 30 min간 정지한 후의 상등액(이하 Sewage-2), 그리고 1차 침전지 유출수를 1 µm 카트리지를 필터로 여과한 여과액(이하 Sewage-3)의 총 3종류의 하수를 대상으로 하였다.

본 연구에 사용한 유도용액은 NH₄H₂PO₄, KCl, KNO₃, NH₄Cl, (NH₄)₂HPO₄, NH₄NO₃, NH₄HCO₃ 및 KHCO₃의 8종류의 용질을 탈이온수에 용해하여 제조하였으며, 농도는 2 mol/L H₂O로 농도로 일정하게 하였다.

본 연구에서 사용한 유도용질의 특징을 Table 2에 나타내었다. 여기에서 각 유도용액의 pH는 Stream Analyser 3.2 (OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ, USA)를 이용하여 계산한 결과로서 NH₄H₂PO₄, KCl, KNO₃, NH₄Cl, (NH₄)₂HPO₄, NH₄NO₃, NH₄HCO₃ 및 KHCO₃의 pH는 각각 4.0, 6.9, 7.0, 4.6, 7.7, 4.9, 7.7 및 7.8로 나타났으며, Table 2에 나타낸 바와 같이 본 연구에 사용한 정삼투 막의 적용 pH 범위는 3~8이므로 모두 사용가능한 pH 허용범위 내에 있음을 확인할 수 있었다.

2.3. 분석방법

수투과선속은 유도용액 탱크를 컴퓨터와 온라인으로 연결된 전자저울 위에 올려놓고 24 h 동안 10 min 간격으로 질량변화를 측정하여 구하였다.

유도용액 내의 용질이 하수로 이동하는 역용질선속(reverse solute flux, RSF)은 실험이 종료된 후에 하수에 존재하는 질소(N) 성분을 분석하여 계산하였으며, 질소(N) 성분은 persulfate digestion method (Method 10072, HACH, USA)에 의해 분광광도계(DR-5000, HACH)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수투과선속

3종류의 하수를 대상으로 조업시간에 따른 수투과선속의 변화를 측정하였다. Figure 3은 유도용액으로 NH₄H₂PO₄를 사용하였을 때, 운전시간에 따른 수투과선속의 변화를 나타낸 그림으로서 하수처리장 방류수(sewage discharge water, SDW)를 대상으로 한 경우[9]와 비교하여 나타내었다.

하수의 종류에 관계없이 운전시간에 따라 수투과선속은 감소하였는데, 이러한 이유는 운전시간에 따라 유도용액의 농도가 감소하고 막오염이 증가하기 때문이다.

Sewage-3 하수의 경우, 하수처리장 방류수를 대상으로 한 경우의 수투과선속과 거의 유사하였다. 즉 1차 침전지 유출수를 1 µm 카트리지를 필터로 여과한 여과액과 하수처리장 방류수가 정삼투 막의 오염에 미치는 영향은 거의 같음을 알 수 있었다. 또한 Sewage-1 하수와 Sewage-2 하수의 경우의 수투과선속은 거의 유사하였으나 Sewage-3

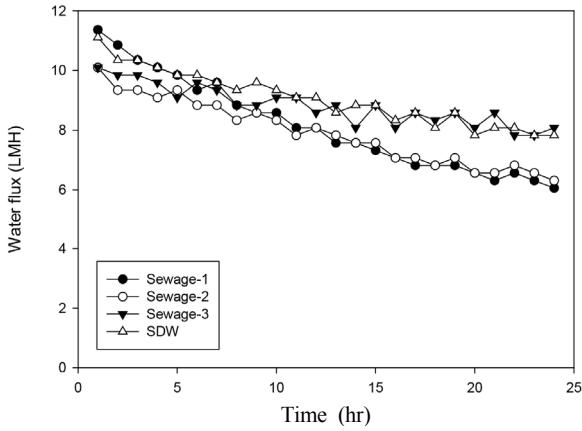


Figure 3. Variations of water permeate flux with operating time (draw solution: 2 mol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{L H}_2\text{O}$).

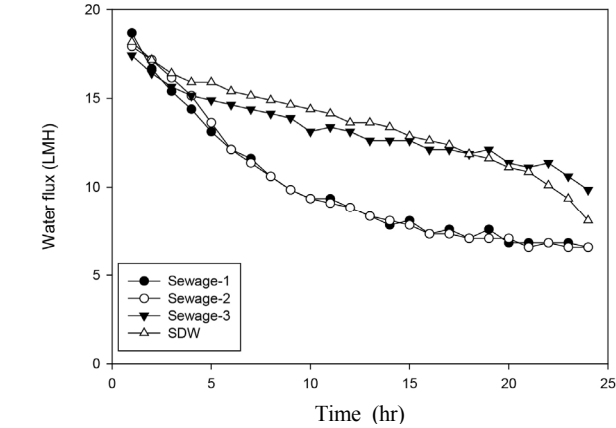
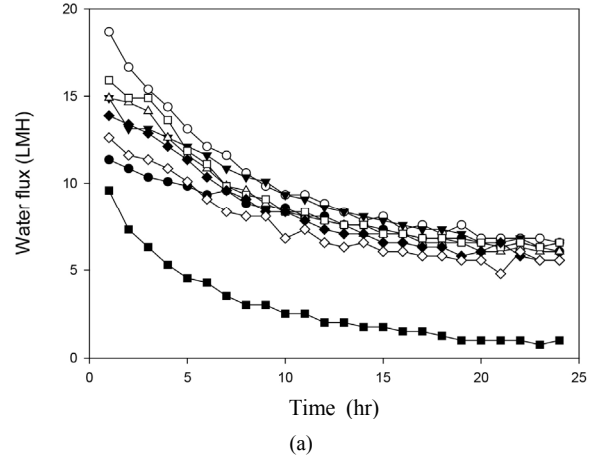


Figure 4. Variations of water permeate flux with operating time (draw solution: 2 mol $\text{KCl}/\text{L H}_2\text{O}$).

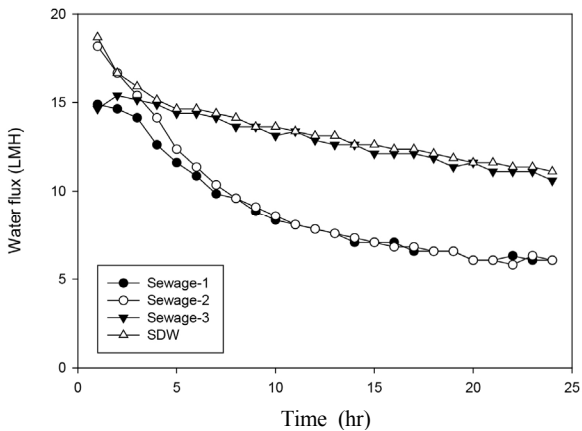
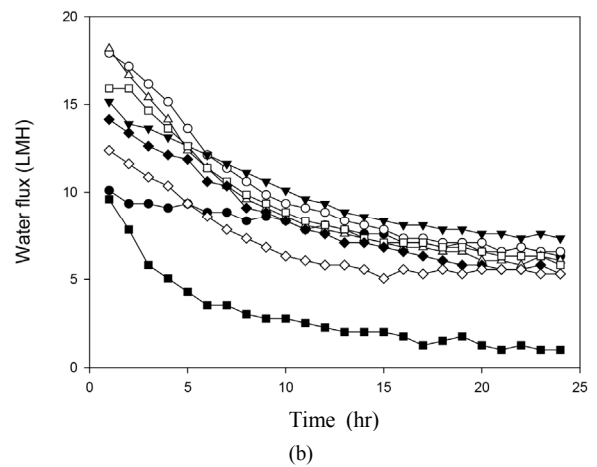


Figure 5. Variations of water permeate flux with operating time (draw solution: 2 mol $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L H}_2\text{O}$).

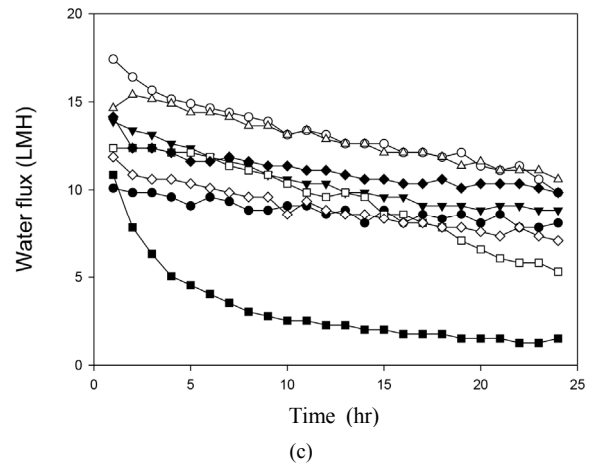


Figure 6. Variations of water permeate flux with operating time for Sewage-1 (a), Sewage-2 (b), and Sewage-3 (c) (●: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; ○: KCl ; ▼: KNO_3 ; ▽: NH_4Cl ; ■: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; □: NH_4NO_3 ; ◆: KHCO_3 ; ◇: NH_4HCO_3).

하수의 경우에 비해 작게 나타나, Sewage-1이나 Sewage-2를 대상으로 한 경우의 막오염이 Sewage-3나 하수처리장 방류수를 대상으로 한 경우보다 크게 일어남을 알 수 있었다.

Figure 4 및 Figure 5에는 유도용액으로 KNO_3 및 NH_4Cl 을 각각 사용하였을 경우, 운전시간에 따른 수투과선속의 변화를 나타내었다. 유

도용액으로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 사용하였을 경우와 거의 동일한 경향을 나타내었으며, 이러한 경향은 유도용액의 종류에 관계없이 거의 유사함을 확인하였다.

Figure 6에 Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3 하수를 대상으로 한 경우, 운전시간에 따른 유도용액별 수투과선속을 각각 나타내었다. 유

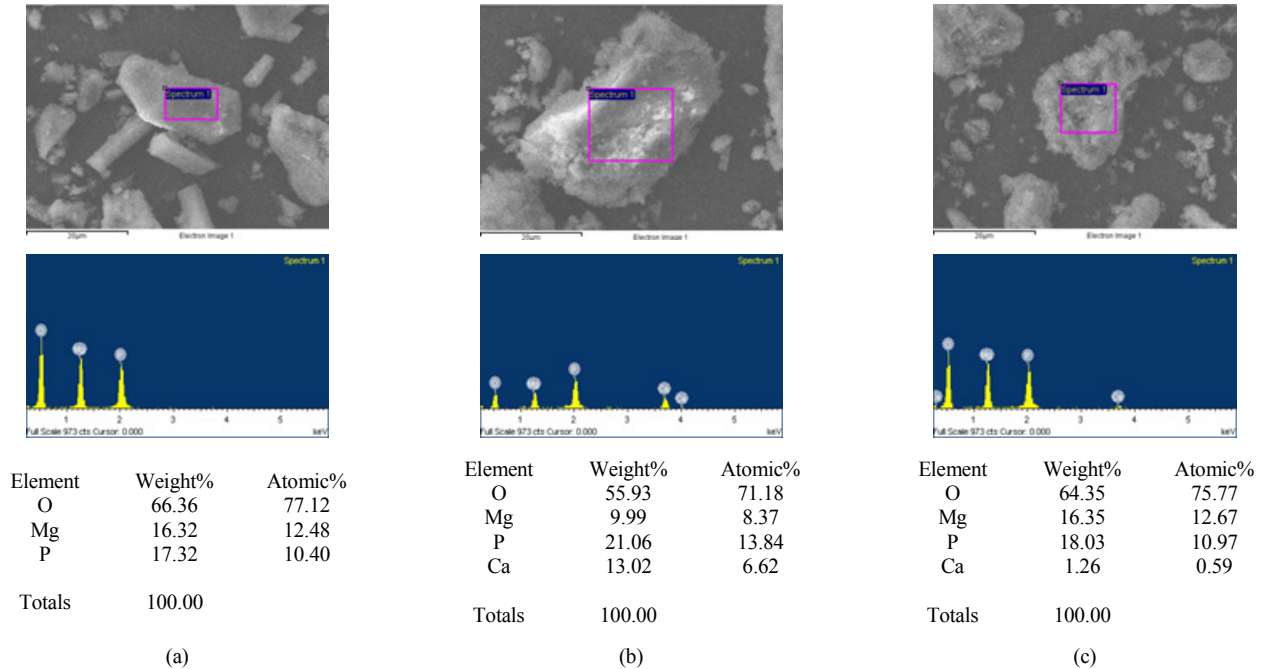


Figure 7. Photos of the active layer surface of FO membrane by SEM-EDS for Sewage-1 (a), Sewage-2 (b), and Sewage-3 (c) (draw solution: 2 mol (NH₄)₂HPO₄/L H₂O).

도용액의 종류에 관계없이 운전시간에 따라 수투과선속은 감소하였으며, 이러한 이유는 앞서서도 언급한 바와 같이 운전시간에 따른 유도용액의 농도 감소와 막오염의 증가 때문이다.

또한 KCl을 유도용액으로 사용하였을 때 하수의 종류에 관계없이 수투과선속이 가장 높게 나타났으며, (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용하였을 때 수투과선속이 가장 낮게 나타났다. (NH₄)₂HPO₄의 삼투압이 가장 큼에도 불구하고 (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용한 경우가 다른 유도용액에 비해 수투과선속이 낮게 나타난 이유는 FO막 활성층의 표면에 (NH₄)₂HPO₄에 의해 결정성 스케일이 형성되었기 때문으로 판단된다.

(NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용하였을 때, Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3에 대한 정삼투 실험이 종료된 후에 정삼투막의 활성층을 SEM-EDS로 분석하였고, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 도입 하수의 종류에 무관하게 같은 종류의 결정이 형성되었음을 알 수 있었으며, 이러한 결정은 O, P, Ca 및 Mg로 이루어져 있는 것을 알 수 있었다. 이 결정성 스케일은 (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용한 경우에만 형성되었고 나머지 7종류의 유도용액을 사용한 경우에는 관찰되지 않았다. 따라서 이 결정성 스케일은 유도용액 중에 있는 P 성분이 공급용액으로 역 확산되고, 이 P 성분이 하수 중의 Mg 및 Ca과 각각 반응하여 Mg₃(PO₄)₂ 및 Ca₃(PO₄)₂ 인산염 결정이 생성되기 때문으로 판단된다. 특히 Ca의 질량분율이 Mg의 질량분율 보다 상대적으로 큰 것으로 보아 주로 막표면에 형성되는 스케일은 Ca₃(PO₄)₂ 결정보다 Mg₃(PO₄)₂이 주로 생성되는 것으로 판단된다. 따라서 하수처리장 처리수를 대상으로 (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용할 경우에는 보다 신중하게 운전조건을 검토하여 사용해야 할 것으로 판단된다.

Figure 8은 하수(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)와 하수처리수(SDW)를 각각 사용하여 정삼투 실험을 24 h 실시한 후에 유도용액별 평균 수투과선속을 나타낸 그림이다. 유도용액으로 KCl을 사용한 경

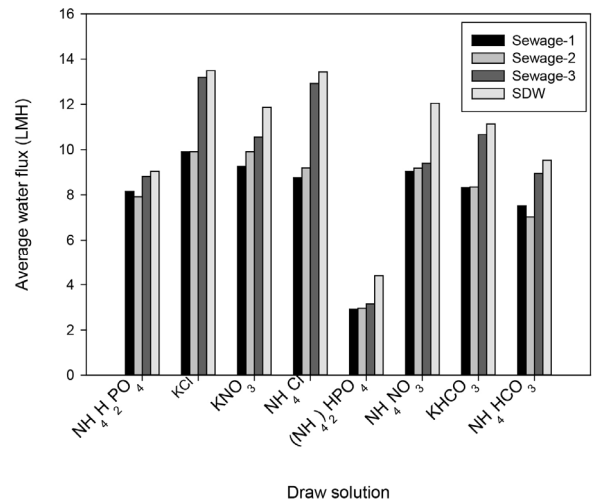


Figure 8. Variations of average water permeate flux according to draw solutions.

우 모든 하수에서 수투과선속이 가장 높게 나타났으며, 반대로 (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용한 경우 모든 하수에서 수투과선속이 가장 낮게 나타났다. NH₄HCO₃를 제외한 모든 유도용액에서 수투과선속은 SDW > Sewage-3 > Sewage-2 > Sewage-1의 순서로 나타났으나, SDW와 Sewage-3, 그리고 Sewage-2와 Sewage-1 간의 평균 수투과선속의 차이는 거의 없었다.

Figure 9는 Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3를 대상으로 하여 24 h의 운전시간 동안의 유도용액별 평균 수투과선속을 나타낸 그림이다. 하수와는 무관하게 KCl을 사용한 경우 평균 수투과선속이 가장 높게 나타났으며, 반대로 (NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용한 경우 평

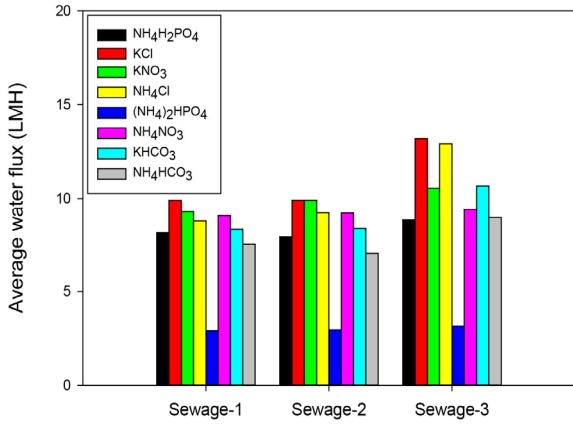


Figure 9. Variations of average water permeate flux according to sewages.

균 수투과전속이 가장 낮게 나타났다. Sewage-3를 대상으로 하였을 때 KCl을 사용한 경우의 평균 수투과전속은 13.19 LMH이었으며,

(NH₄)₂HPO₄를 유도용액으로 사용한 경우의 평균 수투과전속은 3.15 LMH이었다.

3.2. 역용질전속(reverse solute flux, RSF)

정삼투 실험 전과 후에 하수의 질소 농도를 측정하고, 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 유도 용액의 주요 비료 성분은 질소(N), 인(P), 칼륨(K)이나, 역으로 확산되는 인(P)이나 칼륨(K)은 질소(N)에 비해 상대적으로 매우 적으므로 본 연구에서는 질소 성분의 역확산만을 분석하였다. 인의 역확산이 질소의 역확산에 비해 상대적으로 낮은 이유는 PO₄³⁻의 수화반경이 NH₄⁺ 이온이나 NO₃⁻ 이온의 수화반경보다 상대적으로 크기 때문이다[8].

하수의 질소 성분 농도는 정삼투 실험 전에 비해 실험 후에 높게 나타났으며, 이러한 차이는 KCl과 KHCO₃과 같이 질소성분이 포함되어 있지 않은 유도물질로 유도용액으로 사용한 경우가 NH₄H₂PO₄ 등과 같이 질소성분이 포함되어 있는 유도물질로 사용한 경우보다 작게 나타났다. 이러한 이유는 유도용액에 KCl과 KHCO₃과 같이 질소성분이 포함되어 있지 않은 경우에는 하수 중의 물이 정삼투 현상에 의해서 유도용액으로 이동하므로 하수 중의 질소 성분이 농축되는 현상만

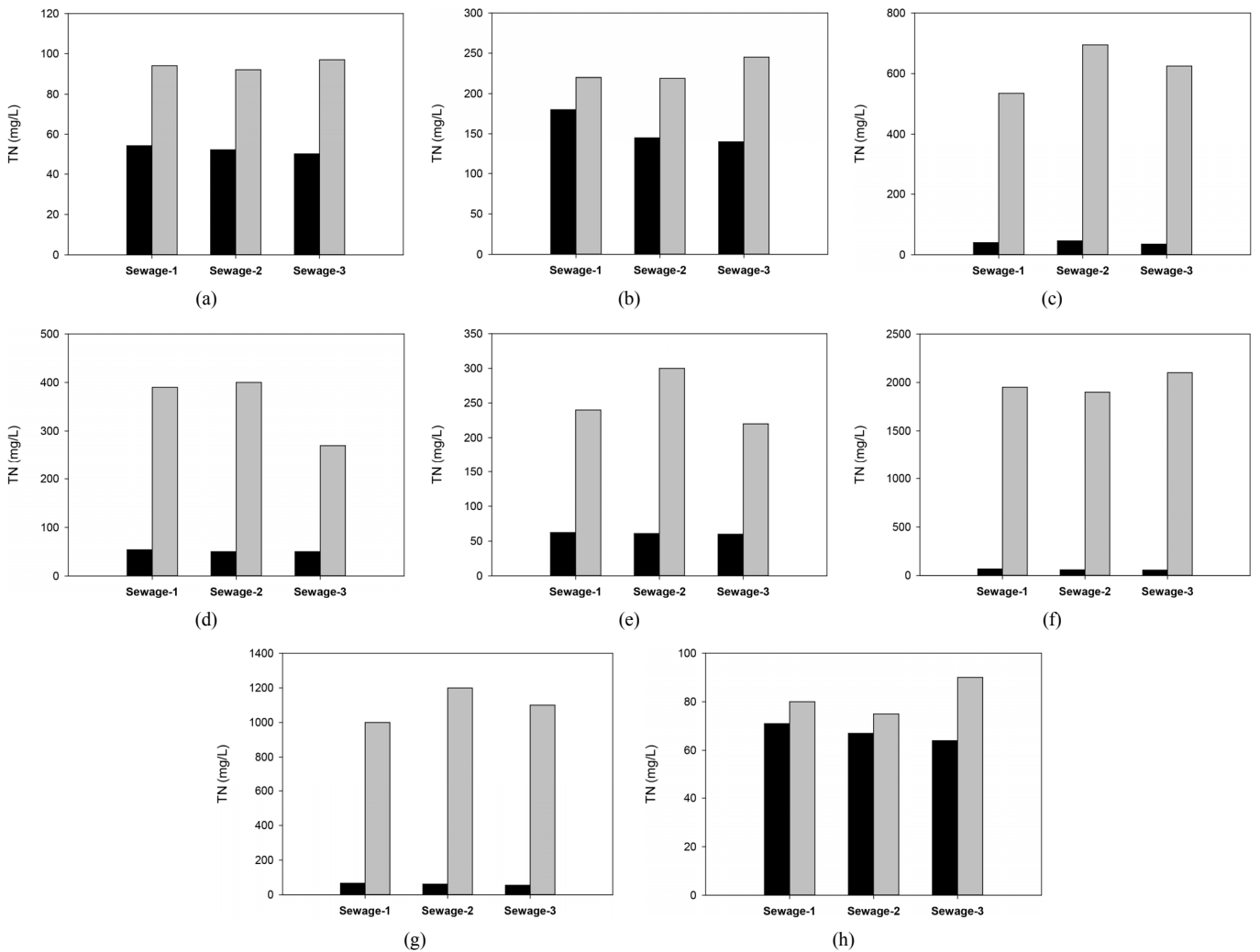


Figure 10. Total nitrogen changes before and after experiment using NH₄H₂PO₄ (a), KCl (b), KNO₃ (c), NH₄Cl (d), (NH₄)₂HPO₄ (e), NH₄NO₃ (f), NH₄HCO₃ (g), and KHCO₃ (h) (■: Before; □: After).

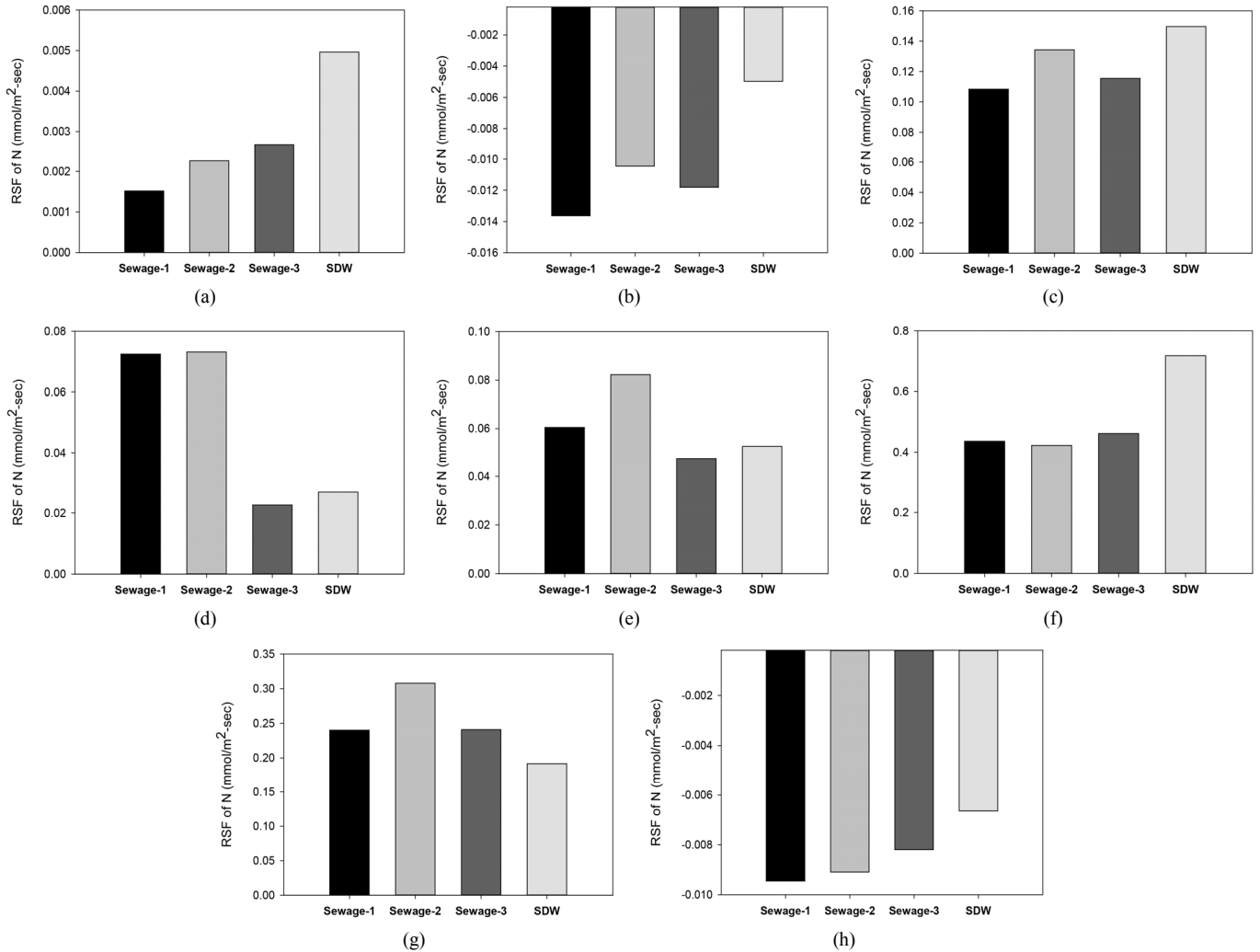


Figure 11. Variations of reverse solute flux according to feed draw solutions using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (a), KCl (b), KNO_3 (c), NH_4Cl (d), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (e), NH_4NO_3 (f), NH_4HCO_3 (g), and KHCO_3 (h).

이 발생하나, 유도용액에 질소성분이 포함되어 있는 경우에는 물의 이동에 의해 하수의 농축이 일어날 뿐만 아니라 유도용액에 포함된 질소 성분이 하수로 역확산되기 때문에 판단된다.

유도용액의 질소 성분이 공급용액으로 역이동하는 정도를 분석하기 위하여 정삼투 실험 전과 종료된 후에 공급용액의 질소 농도를 측정하여 역용질선속(reverse solute flux, RSF)을 계산하였다.

3종류(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)의 하수에 대한 유도용액별 역용질선속 변화를 하수처리장 방류수와 비교하여 Figure 11에 나타내었다. 정삼투막에 의한 T-N의 배제율(rejection coefficient)은 약 85%로서 하수 중의 질소성분이 유도용액으로 정방향 이동하거나 반대로 유도용액 중의 질소성분이 하수로 역방향 이동할 수 있다. 그림에 나타나면 바와 같이 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 및 NH_4HCO_3 등 질소 성분을 함유한 유도물질을 유도용액으로 사용한 경우에 질소의 역용질선속은 양(+)의 값으로서 질소 성분은 유도용액에서 하수로 역 확산됨을 확인할 수 있었다. 이에 반해 KCl 과 KHCO_3 과 같이 질소 성분을 함유하지 않은 유도물질을 유도용액으로 사용한 경우의 역용질선속은 음(-)의 값으로서 하수에서 유도용액으로 정방향 확산에 의해서만 이동함을 알 수 있었다.

역용질선속은 대체로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 가장 작았으며, 반대로 NH_4NO_3 가 가장 크게 나타났다. NH_4NO_3 의 역용질선속이 가장 높게 나타나는 이유는 수화반경(hydrated diameter)이 작은 NH_4^+ 이온과 NO_3^- 이온으로 구성되어 있기 때문으로 판단된다. 또한 NH_4NO_3 이 2몰랄농도에서는 완전히 해리되지 않는데, 이와 같이 해리되지 않은 물질은 이온보다 역확산이 잘 되기 때문으로 판단된다[8].

또한 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 또는 NH_4HCO_3 를 유도용액으로 사용한 경우가 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 또는 NH_4Cl 를 유도용액으로 사용한 경우보다 역용질선속이 크게 나타났다. 암모니아성 질소는 수용액의 pH에 따라 암모늄(NH_4^+) 이온 또는 암모니아(NH_3) 형태로 수용액에서 존재한다. 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. Table 2에 나타낸 바와 같이 유도용액의 농도가 2 mol/L H_2O 일 때 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 및 NH_4HCO_3 의 pH는 각각 4.0, 4.6, 7.7, 4.9 및 7.7로서, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 NH_4Cl 수용액은 산성이고, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 NH_4HCO_3 수용액은 약알칼리성이므로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 NH_4Cl 수용액의 질소 성분 대부분은 암모늄 이온 형태로 존재하고, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와

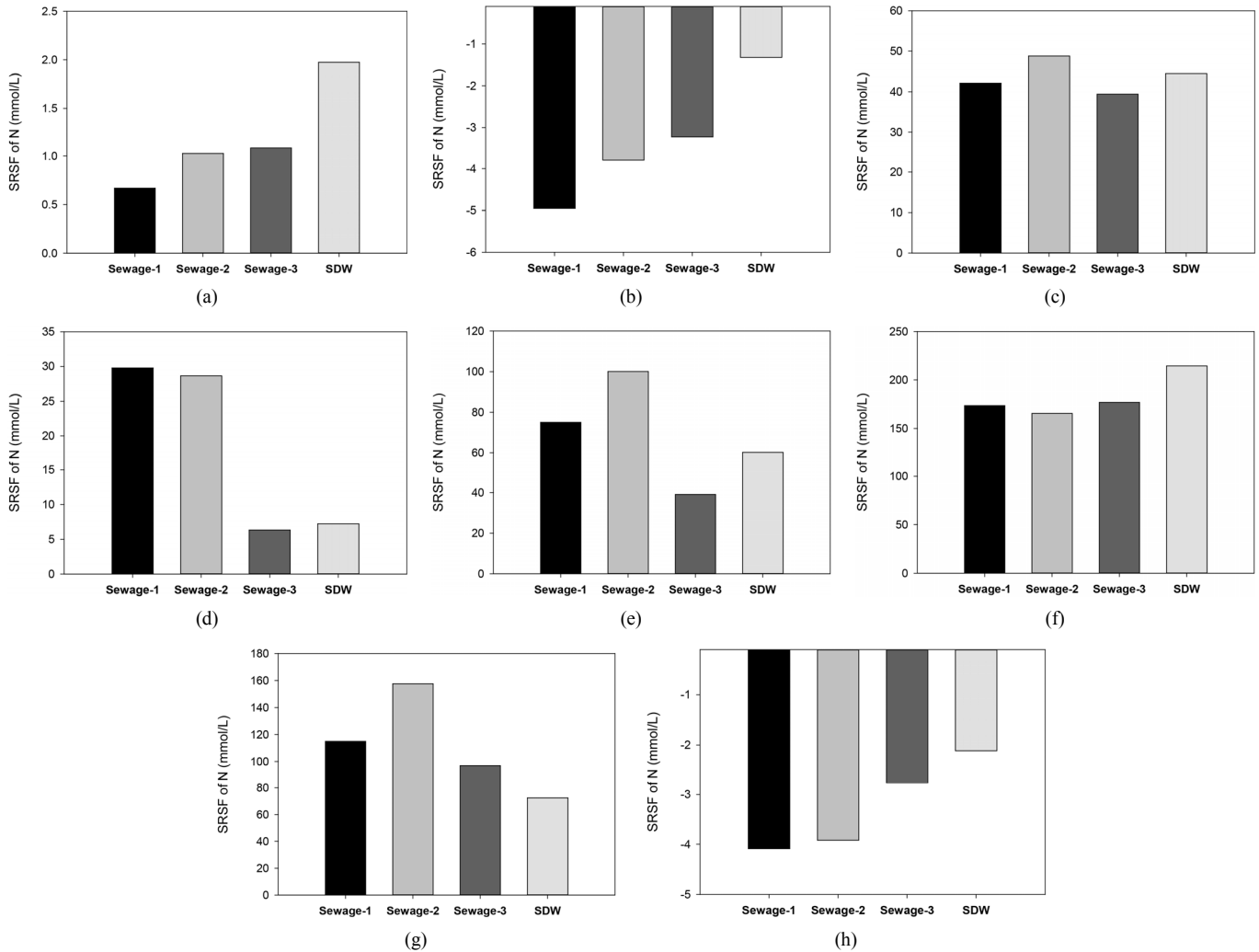


Figure 12. Variations of specific reverse solute flux according to feed draw solutions using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (a), KCl (b), KNO_3 (c), NH_4Cl (d), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (e), NH_4NO_3 (f), NH_4HCO_3 (g), and KHCO_3 (h).

NH_4HCO_3 수용액의 질소 성분은 암모늄 이온과 암모니아 형태로 질소가 공존한다. 따라서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 NH_4HCO_3 용액에서의 역용질선속이 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 NH_4Cl 용액보다 크게 나타난 것으로 판단된다.

하수(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)간의 역용질선속의 유의한 차이는 없었으며, 하수와 하수처리장 방류수 간의 역용질선속의 유의한 차이도 없었다.

3.3. 비역용질선속(specific reverse solute flux, SRSF)

정삼투에서 유도용액의 수투과선속이 크고 역용질선속이 작을수록 성능이 우수한 유도용액이라고 할 수 있다. 따라서 식 (1)과 같이 수투과선속에 대한 역용질선속(RSF)의 비를 비역용질선속(SRSF)으로 정의하고 이를 유도용액의 평가에 사용하였다.

$$\text{SRSF} = \frac{\text{RSF}}{\text{Water Flux}} \quad (1)$$

하수(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)에 대한 유도용액별 비역용질선속 변화를 하수처리장 방류수와 비교하여 Figure 12에 나타내었

다. 역용질선속에 대한 결과와 같이 하수(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)간, 하수와 하수처리장 방류수 간의 비역용질선속의 유의한 차이는 없었다.

비역용질선속은 대체로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{KNO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 < \text{NH}_4\text{HCO}_3 < \text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 순으로 작게 나타났으며, 역용질선속의 변화와 비교하면 단지 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 NH_4HCO_3 의 순서가 바뀐 것을 제외하고 유도용액에 따른 비역용질선속과 역용질선속의 변화는 거의 같은 경향을 보임을 알 수 있었다.

Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3에 대한 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 비역용질선속은 각각 0.67, 1.03 및 1.08 mmol/L로서 다른 유도용액에 비해 가장 낮게 나타났다. 따라서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비료의 주요 성분인 질소와 인을 포함하고 있을 뿐 아니라 낮은 비역용질선속을 갖고 있어 하수로부터 재이용수를 얻으면서 하수를 농축하는 정삼투 공정에서 가장 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 하수의 농축

하수처리장에 공급되는 하수(Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3)에 비료 유도용액을 이용한 정삼투를 적용하면 담수를 얻을 수 있을 뿐

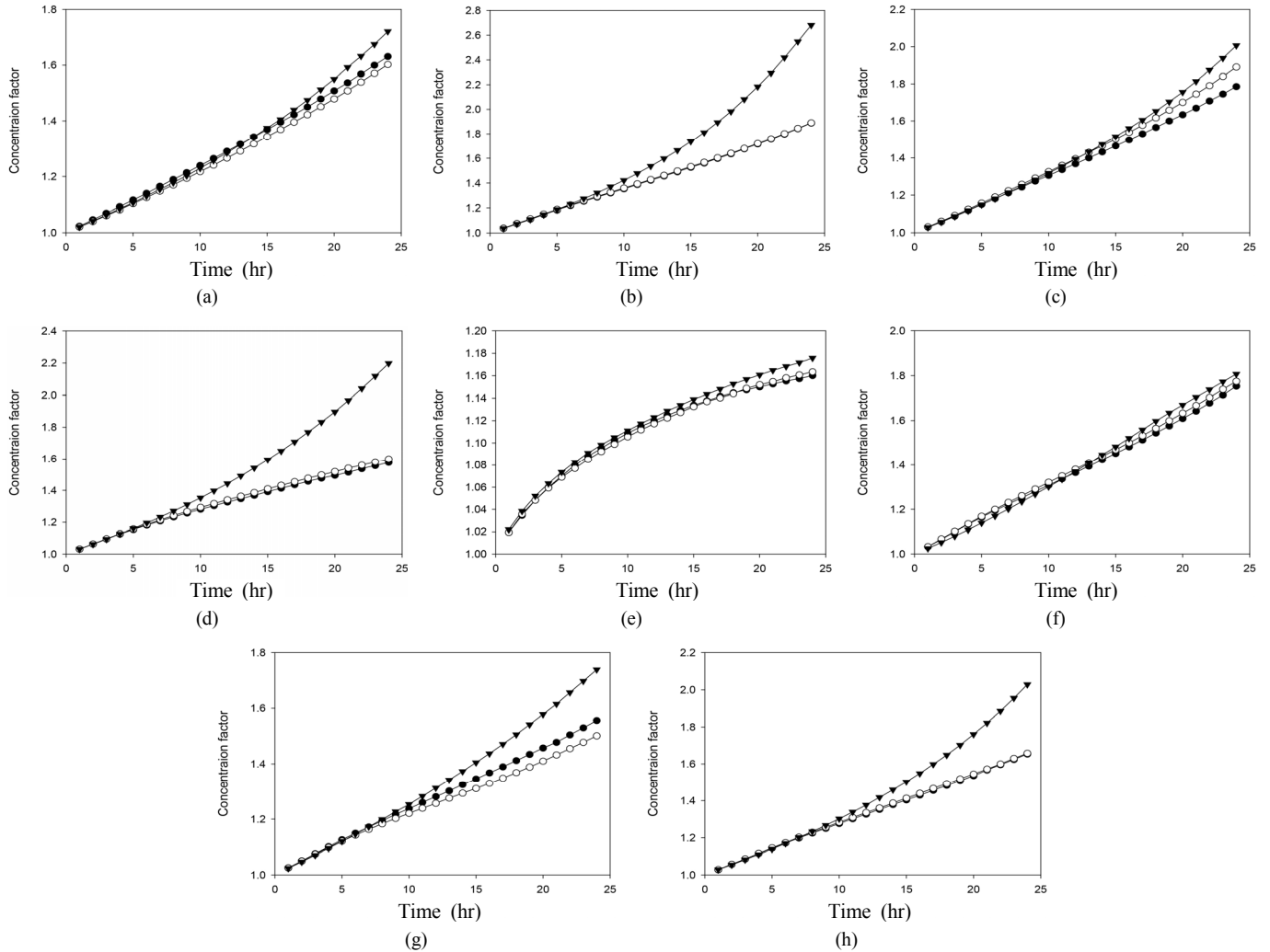


Figure 13. Variations of concentration factor with operating time using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (a), KCl (b), KNO_3 (c), NH_4Cl (d), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (e), NH_4NO_3 (f), NH_4HCO_3 (g), and KHCO_3 (h) (●: Sewage-1; ○: Sewage-2; ▼: Sewage-3).

만 아니라 하수가 농축되어 하수의 처리수량이 감소되는 효과를 얻을 수 있다.

하수가 농축될 때 하수의 농축인자와 부피 감소율(volume reduction ratio, VRR)은 각각 식 (2) 및 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_c = \frac{V_o}{V_t} \tag{2}$$

$$\text{VRR}(\%) = (1 - \frac{1}{f_c}) \times 100 \tag{3}$$

여기서, f_c 는 하수의 농축인자, V_o 는 공급용액의 초기 부피, V_t 는 t 시간 후의 하수의 부피를 나타낸다.

3종류의 하수를 대상으로 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , KHCO_3 및 NH_4HCO_3 의 유도용액을 각각 사용하였을 때, 운전시간에 따른 농축인자의 변화를 Figure 13에 나타내었다.

하수와 유도용액의 종류에 관계없이 농축인자는 운전시간에 따라 지속적으로 증가하였다. 농축인자는 수투과선속의 경향과 동일하게

Sewage-3 > Sewage-2 > Sewage-1의 순서로 증가하는데, 이러한 이유는 농축인자가 수투과선속에 의존하기 때문이다.

유도용액별 농축인자는 공급용액에 상관없이 KCl 을 유도용액으로 사용한 경우가 가장 높게 나타났으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 유도용액으로 사용한 경우가 가장 낮게 나타났다.

유도용액으로 KCl 을 사용한 경우, Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3에 대한 24 h 후의 농축인자는 각각 1.88, 1.89 및 2.68이었으며, 유도용액으로 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용한 경우에는 각각 1.16, 1.16 및 1.18이었다. 또한 비역용질선속이 가장 낮은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 유도용액을 사용한 경우에 Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3에 대한 24 h 후의 농축인자는 각각 1.63, 1.60 및 1.72이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 하수의 재이용과 농축에 비료를 유도용액으로 하는 정삼투 기술의 활용 가능성을 살펴보고 이에 대한 기본 설계 데이터를 제시하였다. 하수는 J 하수처리장 1차 침전지 유입수와 유출수를 각각 30 min 간 정지한 상등액(Sewage-1, Sewage-2), 1차 침전지 유출

수를 1 μm 카트리지 필터에 의해 여과한 여과액(Sewage-3)의 총 3종류의 하수를 대상으로 하였다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , KNO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4HCO_3 및 KHCO_3 의 8종류의 유도용액을 사용하였으며, 유도용액별로 수투과선속, 역용질선속 및 비역용질선속을 측정하여 최적의 유도용액을 제시하였다.

Sewage-3를 대상으로 한 경우의 수투과선속은 하수처리장 방류수의 수투과선속과 거의 유사하였으며, Sewage-1와 Sewage-2의 수투과선속에 비해 크게 나타났다. 모든 하수에서 유도용액으로 KCl 을 사용하였을 때 수투과선속이 가장 높게 나타났으며, 반대로 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 유도용액으로 사용하였을 때 가장 낮게 나타났다. Sewage-3를 대상으로 하고 유도용액으로 KCl 을 사용한 경우의 평균 수투과선속은 13.19 LMH이었으며, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 유도용액으로 사용한 경우의 평균 수투과선속은 3.15 LMH이었다.

Sewage-3에 대한 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 비역용질선속은 1.08 mmol/L로서 본 연구에 사용된 유도용액 중에서 가장 낮게 나타났다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 는 비료의 주요 성분인 질소와 인을 포함하고 있을 뿐 아니라 낮은 비역용질선속을 갖고 있어 하수로부터 재이용수를 얻으면서 하수를 농축하는 정삼투 공정에서 가장 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 유도용액으로 사용한 경우, Sewage-1, Sewage-2 및 Sewage-3 하수에 대한 24 h 후의 농축인자는 각각 1.63, 1.60 및 1.72 이었다. 하수처리장에 공급되는 하수에 비료 유도용액을 사용한 정삼투를 적용하면 담수를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 하수가 농축되어 하수의 처리수량이 감소되는 효과를 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2017학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음.

References

1. B. D. Cho, Possibility of the Wastewater Reclamation by using Ultrafiltration and Reverse Osmosis Membrane, MD Dissertation, University of Seoul, Seoul, Korea (2010).
2. C. H. Seong, M. S. Kang, T. I. Jang, S. W. Park, K. Y. Lee, and H. D. Kim, Feasibility study of wastewater reuse for the vegetable farming in Jeju, *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers*, **51**, 27-32 (2009).
3. T. Asano and A. D. Levine, Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present, and future, *Water Sci. Tech.*, **33**, 1-14 (1996).
4. K. Y. Lee and H. D. Kim, Development of wastewater reuse technology for agriculture, *KCID journal*, **14**, 304-311 (2007).
5. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.*, **281**, 70-87 (2006).
6. J. Korenak, S. Basu, M. Balakrishnan, C. H. Nielsen, and I. Petrinic, Forward osmosis in wastewater treatment process, *Acta Chim. Slov.*, **64**, 83-94 (2017).
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**, 4567-4575 (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**, 172-181 (2011).
9. S. G. Kim and H. W. Lee, Water Reuse of Sewage Discharge Water Using Fertilizer Drawn Forward Osmosis : Evaluating the Performance of Draw Solution, *Membr. J.*, **26**, 108-115 (2016).