

정삼투 분리막 공정 적용을 위한 n-nitrilotris(methylene) Phosphonic Acid Potassium Salt 유도용질의 합성

이 혜 진 · 최 진 일* · 권 세 이 · 김 인 철[†]

한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, *한국화학연구원 기술사업화본부 중소기업지원센터
(2018년 10월 11일 접수, 2018년 10월 29일 수정, 2018년 10월 29일 채택)

Synthesis of n-nitrilotris(methylene) Phosphonic Acid Potassium Salt as a Draw Solute in Forward Osmosis Process

Hye-Jin Lee, Jin-Il Choi*, Sei Kwon, and In-Chul Kim[†]

Center for Membrane, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34114, South Korea

*Center for Small & Medium Enterprises Support, Technology Commercialization Division, Korea Research Institute of
Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, South Korea

(Received October 11, 2018, Revised October 29, 2018, Accepted October 29, 2018)

요 약: 정삼투 공정에 유용한 유도용질로서 n-nitrilotris(methylene) phosphonic acid (NTPA) 염을 합성하였다. NTPA에 첨가하는 KOH의 함량을 변화시켜 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K 세 종류의 유도용질을 합성하고 ¹H-NMR, ¹³C-NMR을 통하여 확인하였다. 유도용질의 물성을 확인하기 위해 삼투압, 점도, 수투과도, 역염 투과도를 측정하였다. 정삼투 공정에서는 증류수를 유입용액으로 사용하고 0.5 M의 유도용액으로 실험한 결과 각각 수투과도는 35.8, 38.8, 42.2 LMH를 나타내고 5.4, 6.9, 7.4 gMH의 역염 투과도를 나타내었다. 이는 기존의 NaCl 유도용액보다 높은 수투과도와 훨씬 낮은 역염 투과도를 확인하였다. 정삼투 공정 후 묽어진 유도용질의 회수를 위해 나노여과 방식으로 상용막을 사용하여 제거율을 측정한 결과 90% 이상의 높은 성능을 확인하였다.

Abstract: The n-nitrilotris(methylene) phosphonic acid (NTPA) potassium salt was synthesized as a draw solute for forward osmosis. NTPA-4K, NTPA-5K and NTPA-6K were synthesized by varying the content of KOH added to NTPA and confirmed by ¹H-NMR and ¹³C-NMR. The osmotic pressure, viscosity, water flux and reverse salt flux were measured to characterize the draw solute. In the forward osmosis process when distilled water was used as a feed solution and 0.5 M of NTPA-4K, NTPA-5K and NTPA-6K were used as a draw solution, the water flux was 35.8, 38.8 and 42.2 LMH, the reverse salt flux was 5.4, 6.9 and 7.4 gMH, respectively. It was confirmed that the water flux was lower than the conventional NaCl draw solution, but the reverse salt flux was much lower. In order to recover the diluted draw solution, nanofiltration was conducted. The results showed that the draw solute could be retained by above 90%.

Keywords: Forward osmosis, Draw solute, Nitrilotris(methylene)phosphonic acid, Water flux, Nanofiltration

1. 서 론

수질 정화, 물의 재생 및 담수화 분야에서 유압 구동

막 공정이 광범위하게 사용된다. 이러한 공정에는 정밀 여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투가 포함된다[1]. 역삼투는 가장 광범위하게 사용되는 담수화 기술이지만, 중

[†]Corresponding author(e-mail: ickim@kRICT.re.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5326-7206>)

래의 역삼투 담수화 기술은 많은 에너지를 필요로 하여 많은 비용이 발생한다[2]. 유압을 사용하는 담수화 기술과 달리, 정삼투는 반투막을 통해 저농도 용액에서 고농도 용액으로 물이 침투하는 삼투압으로 구동되는 자연적 공정이다. 저농도 용액은 전형적으로 해수 또는 염수같이 담수화되는 용액으로, 유입용액(feed solution)이라고 한다. 반투막을 사이에 두고 마주보는 고농도의 용액은 높은 삼투압을 나타내는 유도용액(draw solution)이 위치한다. 이는, 유입용액과 유도용액 사이의 삼투압 차에 의해 유입용액의 물이 유도용액으로 이동하게 하고 염은 반투과막에 의하여 거부되어 유입용액에 남게 된다[3,4].

이론적으로 정삼투 막을 통과하는 수투과도는 아래의 식으로 계산된다[5,6].

$$J_w = A\sigma\Delta\pi \quad (1)$$

A는 투과계수, σ 는 반사계수 그리고 $\Delta\pi$ 는 구동력이 되는 삼투압을 나타낸다.

$$\pi = iCRT \quad (2)$$

i는 Van't Hoff factor이고, C는 용질농도(mol/L), R은 기체상수($R = 0.082 \text{ atm L/molK}$) 그리고 T는 절대온도(K)이다. 그러나 실제 수투과도는 외부 농도분극, 내부 농도분극의 영향으로 이론적 수투과도보다 훨씬 낮다[7-10].

전 세계적으로 저에너지 기술을 선호하는 추세에 유압 없이 구동 가능하고, 역삼투에 비해 막의 수명이 증가된 정삼투 기술[11]은 담수화[12], 폐수처리[13], 식품공정[14], 단백질 농축[15,16], 에너지 생산[17] 등 응용이 활발히 진행되고 있다. 그러나 적절한 정삼투막과 효율적인 유도용질의 부재와 같은 문제 때문에 정삼투 시스템의 실제 적용은 제한되어 왔다[18-21]. 따라서 투과성능을 향상시키기 위한 정삼투막의 합성이 진행되고 있다. Chung과 동료들이 전통적인 막과 비교하였을 때 160% 향상된 수투과도를 나타내는 막을 합성하였고, 이는 학계와 산업계 모두에서 발전된 정삼투 기술의 적용이 가능하다는 것을 증명하였다[7]. 주목할만한 공정이 발견되었지만, 향상된 정삼투막의 개발뿐만 아니라 우수한 유도용질의 개발에도 새로운 발전이 요구된다[22-26].

정삼투의 성능은 주로 삼투압이 발생하는 유도용질의 성능에 의존한다. 유도용질이 충족시켜야 하는 기준은: 1) 높은 삼투압으로 높은 수투과도, 낮은 역염 투과도를 나타내어야 한다. 2) RO보다 저렴하고 쉬운 공정으로 회석된 유도용질의 회수가 이루어져야 한다. 3) 친수성을 띄며 물과 우수한 상호작용, 정삼투막과의 호환을 유지하여야 한다. 4) 특히 최종 생산물이 식수인 경우, 무독성을 나타내어야 한다. 5) 중성 부근의 pH와 같은 본질적인 특성을 띄고 6) 기술 상용화 촉진을 위한 저렴한 비용으로 경제성을 확보하여야 한다. 강력하고 시장성 있는 정삼투 기술을 위한 가장 큰 과제는 위의 요구 사항을 충족시키는 유도용질의 개발이다 [3,19,22]. 정삼투 유도용질분야에서 이전의 연구들을 휘발성 가스, 유기물, 무기물 및 신규 합성 화합물로 구분하여 나타내고 각각 유도용질의 특성을 요약하여 Fig. 1에 나타내었다[27-30].

NaCl, MgCl_2 같은 무기물 염 유도용질은 정삼투 공정에서 높은 수투과도를 나타내지만 역염 투과도가 매우 높고, 안정적인 공정 구동을 위한 유도용액의 보충과 회수에서 많은 비용을 초래한다[31,32]. 열분해성 염은 높은 삼투압과 산업폐기물에 의한 쉬운 회수 방법으로 잠재력이 있다고 판단된다. 그러나 미량의 암모니아가 생산수의 품질을 쉽게 악화시킬 수 있다[33-35]. 최근에는 유기산 염 유도용질이 개발되어 정삼투 적용을 위해 연구되고 있다. 전해질의 한 유형으로 개발된 유기산 염은 우수한 수용성과 높은 삼투압 및 상대적으로 낮은 점도를 나타내어 양호한 정삼투 성능을 나타내지만, 작은 분자량이 삼투압과 재생 사이의 trade-off 현상을 초래할 수 있다[36-39]. 지금까지 유도용질의 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 높은 삼투압, 낮은 역염 투과도, 회수가 용이한 유도용질을 개발하는 것은 아직도 큰 과제로 남아있다.

본 연구에서는 적절한 분자량, pH, 높은 삼투압으로 우수한 수투과도를 나타내고 역염 투과도는 낮으면서 회수가 용이한 유도용질을 개발하기 위해 다가 유기산 염 형태의 화합물을 합성하였다. Nitritotris(methylene) phosphonic acid (NTPA)를 수산화칼륨으로 중화하여 NTPA의 칼륨염인 NTPA-4K, NTPA-5K 그리고 NTPA-6K를 합성하고 유도용질로서의 성능 평가를 위해 삼투압, 수투과도, 역염 투과도 등을 평가하고 유도용질의 회수 공정으로 나노여과를 사용하였다.

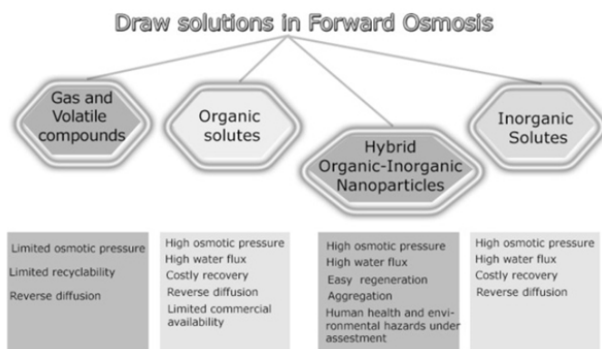


Fig. 1. Classification of DS most important advantages and shortcomings.

2. 실험

2.1. 실험재료

Nitritotris(methylene)triphosphonic acid solution (NTPA, 50% in H₂O)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, potassium hydroxide (KOH, 95%), Methyl alcohol (MeOH, 99.5%), Ethyl alcohol (EtOH, 99.5%)는 Samchun Chemical에서 구입하였다. 증류수는 EXL-3 water purification system equipment를 사용하였다. Porifera사의 PFO-20 flat sheet 정삼투막을 사용하여 실험을 진행하였다.

2.2. 유도용질의 합성

2.2.1. 유도용질 합성

NTPA-6K salts는 Fig. 2에 보이는 것처럼 합성되어진다. NTPA 50% 수용액에 K₂CO₃ 수용액을 dropping시켜 중화반응을 통해 NTPA-K salts를 합성한다. 먼저 NTPA (400 g)를 1 L two-neck round bottom flask에 넣고 질소분위기 하에서 ice bath에서 교반시킨다. 다음으로 KOH (240 g)를 증류수 300 mL에 녹인 후 NTPA 수용액에 dropping하여 상온에서 24시간 교반하였고 무색투명한 액체를 얻었다. 반응 혼합물을 감압 농축하여 MeOH 1 L를 이용하여 세척 후, EtOH (500 mL)로 두 번 세척 후에 건조시켜 최종 유도용질인 NTPA-K salts를 얻었다(수율 94%). pH가 너무 높거나 낮을 경우 막에 손상을 줄 수 있다는 점과 pH에 따라 이온의 해리도가 달라지고 수투과도에 큰 영향을 준다는 점에 착안하여 다음과 같은 추가 실험을 진행하였다. KOH의 몰 비를 조절함으로써 NTPA에 있는 6개의 -PO(OH)₂기 중에서 4개만 -PO(OK)₂기로 치환된 NTPA-4K와 -PO(OK)₂

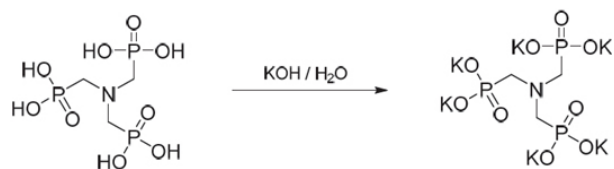


Fig. 2. Synthetic process of NTPA-K salts.

로 5개가 치환된 NTPA-5K를 합성하였다. 치환기의 개수에 따른 pH, 삼투압, 수투과도, 역염 투과도, 회수공정에서의 제거율을 각각 비교하였다. 이후 유입용액을 해수조건과 동일한 3.2 wt% NaCl 수용액, 유도용액을 0.5 M의 NTPA-4K, 5K, 6K를 사용하여 동일한 조건하에서 성능평가를 진행하였다.

2.2.2. ¹H-NMR

합성된 유기물의 구조는 핵자기 공명 분광기(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR), Bruker AVNANCE 500 MHz를 사용하여 ¹H-NMR, ¹³C-NMR을 확인하였다. NMR solvent로서 D₂O가 사용되었다.

2.3. 유도용질의 특성

2.3.1. 유도용질의 점도 측정

본 실험에서는 Rotational Rheometer (ARES-G2, TA instrument, USA)를 사용하여 점도를 측정하였다. 측정 방식은 flow sweep이며 Sealed fluid bath를 사용하고, 25°C로 온도를 유지한 상태에서 geometry는 recessed concentric cylinder를 사용하여 점도를 측정하였다.

2.3.2. 유도용질의 삼투압 측정

본 연구에서는 순수한 증류수와 시료의 어는점을 비교하여 삼투압을 결정하였다. 순수한 증류수의 어는점을 0°C이고, 10 Osmol/Kg의 삼투압을 가지는 소금물의 어는점은 -1.858°C이다. 이 관계를 이용하면 다음과 같은 상관관계식이 나온다.

$$C_{osm} = \Delta T / K \quad (3)$$

분석기계로는 Osmomat 3000 (Gonotec, Germany)을 사용하였다. C_{osm}은 osmolality (osmol/kg)이고 T는 freezing point depression이다. 마지막으로 K는 1.858 °C/osmol freezing point constant이다. 이 상관관계식을 이용하여 시료의 osmolality를 측정하고 이를 통하여 실

Table 1. Properties of PFO-20 Membrane

Operation pH limits	2-11
Water permeation at 1.0 M NaCl draw vs water (FO mode) (LMH)	33 ± 2
Water permeation at 1.0 M NaCl draw vs water (PRO mode) (LMH)	58 ± 3
Reverse salt flux of element (g/L)	0.2-0.6
Head loss (psi × m ² /gpm)	0.2

제 삼투압을 계산할 수 있다. 비휘발성, 비전해질 용질이 녹아있는 묽은 용액의 삼투압은 용매나 용질의 종류에 관계없이 용액의 몰 농도와 절대 온도에 비례한다는 반트호프의 법칙(Van't Hoff's law)의 이론을 바탕으로 하며 식은 다음과 같다.

$$\pi = cRT \tag{4}$$

π 는 삼투압, c 는 몰농도, R 은 기체상수(0.082 atm L/molK)이며 T 는 절대온도(K)이다[40]. 그러나 이 식은 큰 분자의 분자량 결정에 사용되거나 매우 묽은 용액에서만 성립되어진다. 일반적인 묽은 용액의 경우, π 는 용질농도($c \equiv n/V$)의 멱급수로 확장될 수 있고, 삼투압과 관련된 식인 비리얼 방정식(virial equation)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\pi}{cRT} = 1 + Bc + Cc^2 + Dc^3 + \dots \tag{5}$$

비리얼 계수(B, C, D)는 일반적으로 실제 실험결과를 통해 결정된다[41,42]. 삼투압은 몰수, 몰농도, 용액의 온도로 결정되고 상대적으로 낮은 분자량과 높은 용해도를 갖는 물질이 높은 삼투압을 나타내는 것으로 알려져 있으며 식 (1)과 (2)를 통해 확인된다[31].

2.4. 정삼투 공정

정삼투 실험은 49.29 cm² 면적의 상용 정삼투막 PFO-20 (Porifera Co.)을 사용하여 수행되었다. 사용된 막의 기본 특성은 Table 1에 나타내었고, 정삼투 공정의 실험 모식도를 Fig. 3에 나타내었다. 유도용액으로는 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M의 수용액으로 하였고, 유입용액으로 증류수를 사용하여 역염 투과도를 측정하고, 해수조건인 3.2

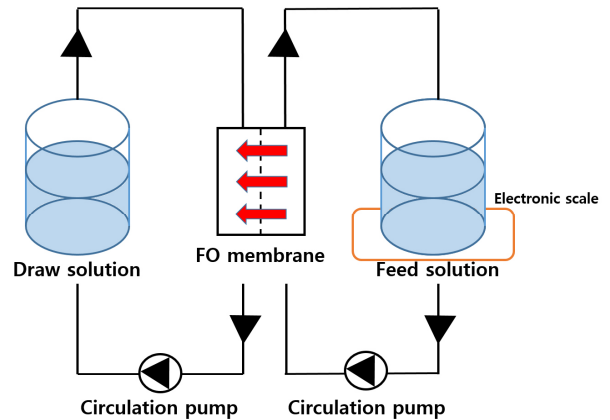


Fig. 3. Schematic diagram of bench-scale forward osmosis process.

wt% NaCl의 실험도 진행하였다. 모든 실험에서 온도는 25 ± 1°C를 유지하였다. 각각의 실험은 1시간 동안 PRO mode로 진행되었다. PRO mode는 정삼투막의 선택층의 접촉면이 유도용액이고, 반면에 FO mode는 정삼투막의 선택층의 접촉면이 피드용액이다. 정삼투를 통해 얻은 수투과도는 다음과 같은 수식으로 구한다(J_w , L/m²h (LMH)).

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho A \Delta t} \tag{6}$$

m 는 정삼투막을 통과한 물의 무게이고 A (m²)은 정삼투막의 면적, t 는 time period이고 마지막으로 ρ 는 물의 밀도($\rho = 0996$ g/cm³, 25°C)이다.

역염 투과도 J_s (reverse salt flux, g/m²h (gMH))는 Thermo Scientific orion star A325 conductivity meter를 이용하여 측정하였으며 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$J_s = \frac{\Delta CV}{A \Delta t} \tag{7}$$

C (mg/L)는 정삼투 전과 후의 피드용액의 농도이고, V 는 정삼투 전과 후의 피드 부피이고 ΔT 는 이전에 정해놓은 운전시간이다.

2.5. 유도용질의 회수를 위한 나노여과

정삼투 후 유도용질의 회수는 나노여과 방식을 채택하였고, 성능평가를 진행하였다. 유입용액으로는 0.1 M의 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 사용하였고 일

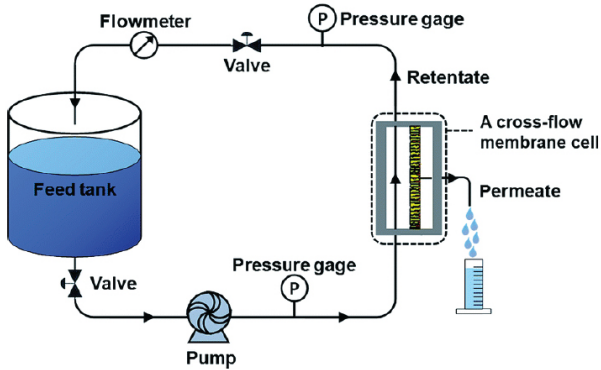


Fig. 4. Schematic diagram of bench-scale nanofiltration process.

정한 온도와 유량을 유지하며 10, 15, 20 kgf/cm²의 가압 조건하에서 수투과도와 염 제거율을 측정하였다. 나노여과 공정의 모식도를 Fig. 4 나타내었으며, 염 제거율은 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (8)$$

C_p 와 C_f 는 나노여과 후 투과수와 피드용액의 전도도이다. Toray chemical Co.의 상용막인 NE40을 사용하였다. 막의 기본특성은 Table 2에 나타내었고, 유도용액을 유입수로 사용하여 유도용질의 제거율과 투과유량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEI800-K의 특성 분석

3.1.1. ¹H-NMR 분석을 통한 합성 확인

합성된 유도 용질의 구조는 핵자기 공명 분광기를 사용하여 확인하였으며, 용매로는 D₂O를 사용하였다. 용매로 D₂O를 사용할 경우 HOD peak가 pH나 온도에 따라 chemical shift가 변하여 reference peak으로 사용하기 어렵기 때문에 아세톤을 internal reference standard로 분석하였다. 아세톤을 D₂O에 녹여 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 매우 특이한 현상으로 Fig. 6과 Fig. 7에 보이는 것처럼 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 모두 NTPA의 -PO(OH)₂기가 -PO(OK)₂기로 치환되는 정도에 따라 chemical shift가 달라지는 경향을 보였다. NTPA-4K 및 NTPA-5K의 경우, -PO(OH)₂기가 있는

Table 2. Properties of NE40 Membrane Module

Flow rate (GPDm ³ /d)	10,000 (37.9)
NaCl removal rate (%)	20-40
MgSO ₄ removal rate (%)	97

test conditions: NaCl 2,000 mg/L, MgSO₄ 2,000 mg/L, pressure 75 psig, temperature 25°C, pH 6.5-7.0 and data were obtained after 30 minutes of operation.

methylene group과 -PO(OK)₂기가 있는 methylene group의 peak들이 혼합물 형태로 각각 다른 위치에서 공존하는 것이 일반적이지만, 이 경우에는 chemical shift가 두 methylene group의 평균값으로 하나의 peak가 나타났다. 이는 수용액 상태의 NTPA와 그 칼륨염들이 NMR time scale보다 빠른 속도로 평형을 이루고 있기 때문인 것으로 풀이되며, NMR 샘플보다 저농도인 삼투압 공정에서도 유사한 현상이 일어날 것으로 판단된다.

시작물질인 NTPA의 경우 ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) 결과 δ 3.65 (d, J = 15 Hz, 6H, 3CH₂)이고, ³¹P와의 coupling 때문에 peak가 doublet으로 나타난다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K의 ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) 결과는 각각 δ 3.43 (d, J = 10 Hz, 6H, 3CH₂), δ 3.37 (d, J = 10 Hz, 6H, 3CH₂), δ 2.83 (d, J = 15 Hz, 6H, 3CH₂)으로 chemical shift의 변화로 반응이 진행되었음을 확인하였다.

다음으로 시작물질인 NTPA의 ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) 결과는 δ 53.89이고, NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K의 ¹³C-NMR(125 MHz, D₂O) 결과는 각각 δ 55.41, δ 56.17, δ 58.71으로 ¹³C-NMR에서도 chemical shift가 변하는 것을 통해 반응의 진행을 확인하였다.

3.1.2. 농도변화에 따른 점도와 삼투압 특성

본 연구에서는 농도에 따라 점도와 삼투압을 비교하였다. 정삼투에서 농도가 미치는 영향은 매우 크며, 일반적으로 농도가 높아짐에 따라 삼투압과 점도가 증가하게 되고, 이는 수투과도에 큰 영향을 미친다. 또한 농도는 경제적인 측면과도 밀접하게 관련되어 있다. 따라서 가장 최적의 농도를 찾는 것은 매우 중요하다.

높은 삼투압은 유도용질이 가져야 하는 필수적인 요소이다. 본 실험에서는 유도용액의 농도에 따라 어는점 내림 방식을 통해서 osmolality 측정을 진행하였다. Fig. 8에서 보이는 것처럼 농도가 증가함에 따라 osmolality

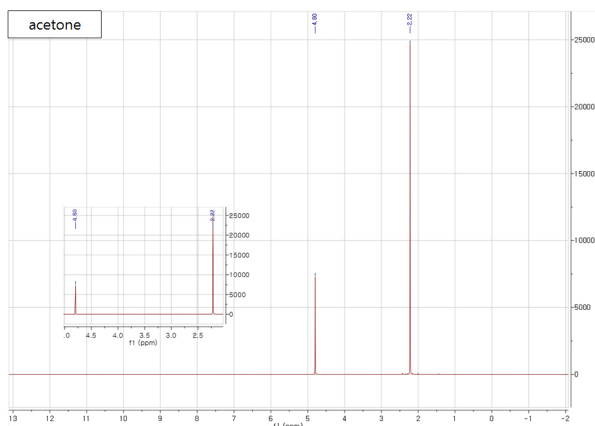


Fig. 5. ¹H-NMR of acetone.

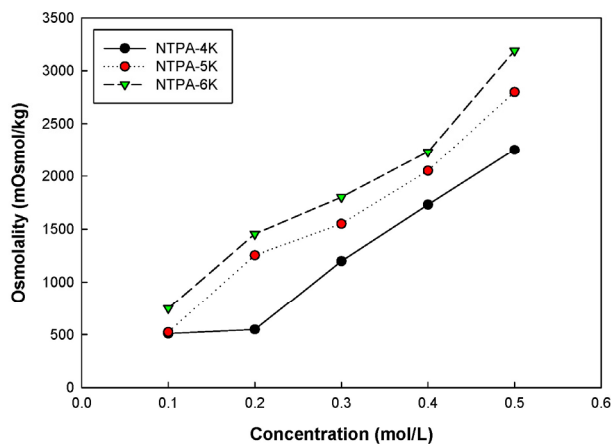


Fig. 8. Plot of osmolality vs. concentration of draw solutes.

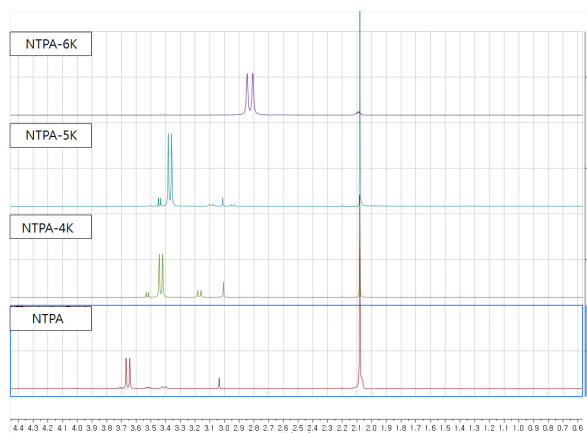


Fig. 6. ¹H-NMR of NTPA series.

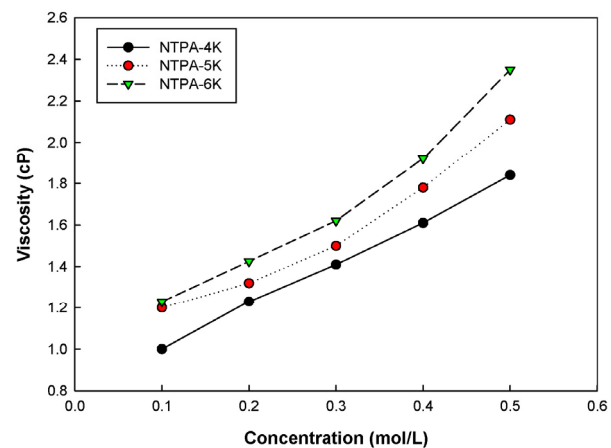


Fig. 9. Plot of viscosity vs. concentration of draw solutes.

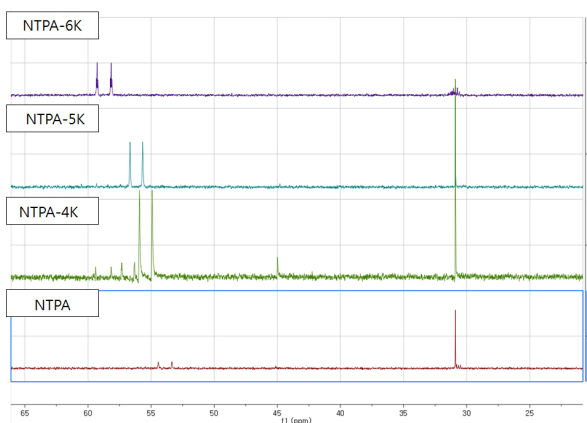


Fig. 7. ¹³C-NMR of NTPA series.

또한 증가하였다. 이는 단위 부피당 존재하는 인산 금속염의 수가 증가하기 때문이다. 또한 같은 농도에서 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K 순서로 더 높은 os-

molality를 나타내는데 이것은 인산이 인산 금속염의 형태로 치환됨에 따라 해리되는 이온의 수가 더 많아지기 때문이다.

다음으로 점도가 정삼투 공정에서 수투과도에 미치는 영향을 조사하였다. 일반적으로 유도용액의 농도가 높아지거나 유도용질의 분자량이 증가함에 따라 점도 또한 높아지는 경향을 보인다. 본 실험에서는 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하고 Rotational Rheometer를 이용해 점도를 측정하였다. Fig. 9에 보이는 것처럼 농도가 증가함에 따라 점도가 증가하는 것이 확인되고 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K 순서로 점도도 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 분자량의 증가 때문이라고 할 수 있다.

3.2. 정삼투에서의 유도용질 성능평가

본 연구의 정삼투 공정은 제조한 세 종류의 유도용질

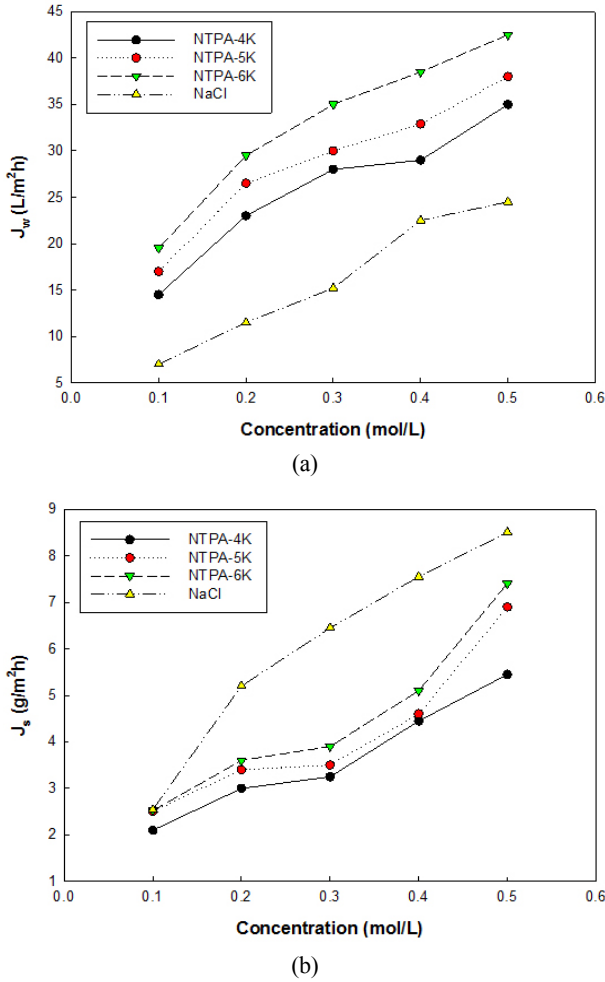


Fig. 10. FO performance of (a) water flux (b) reverse salt flux according to the concentration of draw solutions (Feed : DI water, PRO mode).

NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K로 PRO 모드에서 실험하였고, 기존의 유도용질인 NaCl과 그 특성을 비교하였다. 다양한 농도에서 수투과도와 역염 투과도를 측정하였고 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 식 (1)과 (2)를 통해 삼투압은 몰수, 몰농도, 용액의 온도로 결정됨에 따라 수투과도는 농도에 비례하게 증가하는 경향을 보였다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K는 각각 0.5 M에서 35.8, 38.8, 42.2 LMH의 수투과도를 나타냈으며, 이때 각각의 pH는 6.4, 7.5, 8.8을 나타냈다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K의 순서로 수투과도가 높아지는 경향이 나타나는 것은 인산보다 인산 금속염의 형태가 더 높은 친수성을 띄며 인산 금속염 형태인-PO(OK)₂기의 수가 늘어남에 따라 더 많은 이온을 생성하기 때문

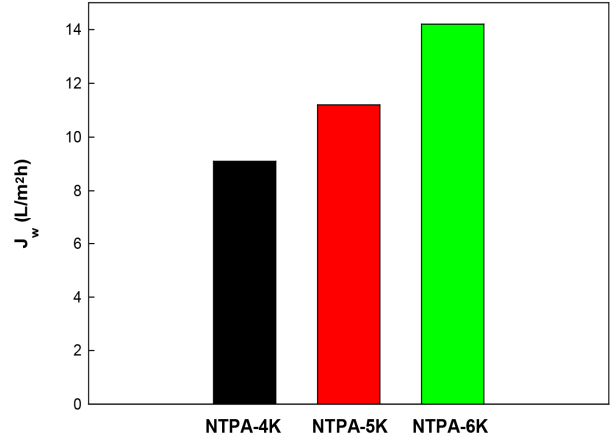


Fig. 11. Water flux of NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K under PRO mode (Feed : 3.2 wt% NaCl aqueous solution).

이다. 또한 NaCl의 경우 0.5 M에서 24.3 LMH를 나타내는 것으로 보아 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K가 더 우수한 수투과도 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 다음으로 역염 투과도는 0.5 M의 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K가 각각 5.4, 6.9, 7.4 gMH를 나타내고 같은 농도의 NaCl은 9.5 gMH를 나타냈다. 이처럼 NTPA 화합물들이 더 낮은 역염 투과도를 나타내는 이유는 분자량이 커질수록 배제 효과(exclusion effect) 때문에 막 내에 쉽게 유지될 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 유입용액으로 사용한 증류수로 어떤 물질이 투과되었는지 확인하기 위해 정삼투 공정 후, 유입용액을 감압 농축하여 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석을 진행한 결과 유도용질이 넘어 갔음을 확인하였다. 분자량이 작지 않음에도 불구하고 이러한 현상이 나타난 것은 정삼투 막과 유도용질의 친화성 때문일 것으로 예상된다.

다음으로 유입용액을 해수조건과 동일한 3.2 wt%의 NaCl 수용액으로 하고 유도용액으로 0.5 M의 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 사용하여 실험을 진행한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K는 각각 9.3, 11.4, 14.6 LMH의 수투과도를 나타냈다. 유입용액이 바뀌어도 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K의 순서로 높은 수투과도를 나타내는 것을 확인하였다.

3.3. 유도용질의 회수를 위한 나노여과 평가

정삼투 공정으로 희석된 유도용액에서 유도용질을 회수하는 것은 매우 중요하다. 정삼투 공정에서 묽어진 유도용액으로 담수를 얻고 유도용질을 회수하기 위해 나노

Table 3. Result of Nanofiltration (a) NTPA-4K (b) NTPA-5K and (c) NTPA-6K

Draw solute	Pressure (kgf/cm ²)	water flux (L/m ² h)	Rejection (%)
NTPA-4K	10	27.2	81.0
	15	51.6	84.9
	20	75.8	87.2
NTPA-5K	10	25.6	89.4
	15	43.9	91.5
	20	68.5	93.1
NTPA-6K	10	30.2	86.3
	15	64.1	89.6
	20	90.6	91.4

여과를 사용하였다. 나노여과막으로는 Toray Chemical Co.의 NE40을 사용하였고, 0.1 M의 유도용액 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 사용하여 각각 10, 15, 20 kgf/cm²의 조건에서 수투과도와 염 제거율을 비교하여 Table 3에 정리하였다. NTPA-4K는 최대 87.2%, NTPA-5K는 최대 93.1%, NTPA-6K는 최대 염 제거율이 91.4%로 확인되었다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K 모두 압력이 높아짐에 따라 수투과도와 염 제거율이 증가하였다.

4. 결 론

높은 삼투압과 수투과도, 낮은 역염 투과도를 나타내며 회수가 용이한 유도용질의 합성을 위해 NTPA를 KOH로 중화하여 다가의 유기산 염 형태의 유도용질 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 합성하였다. 합성한 화합물은 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석으로 확인하였다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K 유도용질의 물성 평가를 위해 삼투압과 점도를 측정된 결과 높은 삼투압과 낮은 점도를 나타내는 것을 확인하였다. 유입용액을 증류수로 하고, 유도용액을 0.1 M~0.5 M의 농도에서 정삼투 공정을 진행한 결과 기존 유도용질인 NaCl보다 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K가 더 높은 수투과도와 낮은 역염 투과도를 나타내는 것을 확인하였다. 유입용액을 해수조건과 동일한 3.2 wt%의 NaCl 수용액, 유도용액을 0.5 M의 NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K로 하여 실험을 진행한 결과 각각 9.31, 11.4, 14.6 LMH로 NTPA-6K가 가장 높은 수투과도를 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 -PO(OH)₂기 보다 -PO(OK)₂

기가 더 높은 친수성을 띄며 -PO(OK)₂기의 수가 늘어남에 따라 더 많은 이온을 생성하기 때문이다. 정삼투 공정 후 희석된 유도용액에서 유도용질의 회수를 위해 나노여과를 진행하였다. NTPA-4K, NTPA-5K, NTPA-6K를 기존 상용막인 NE40으로 각각 투과실험을 진행한 결과 90% 수준의 높은 염 제거율을 확인하였다.

Reference

1. Y. Cai and W. Hu, "A critical review on draw solute development for forward osmosis", *Desalination.*, **391**, 16 (2016).
2. I. C. Karagiannis and P. G. Soldatos, "Water desalination cost literature: review and assessment", *Desalination.*, **223**, 448 (2008).
3. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
4. 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).
5. W. Pusch and R. Riley, "Relation between salt rejection r and reflection coefficient $\tilde{\Gamma}$ of asymmetric cellulose acetate membranes", *Desalination.*, **14**, 389 (1974).
6. A. D. Wilson and F. F. Stewart, "Deriving osmotic

- pressures of draw solutes used in osmotically driven membrane processes”, *J. Membr. Sci.*, **431**, 205 (2013).
7. J. Su and T. S. Chung, “Sublayer structure and reflection coefficient and their effects on concentration polarization and membrane performance in FO process”, *J. Membr. Sci.*, **376**, 214 (2011).
 8. C. Suh and S. Lee, “Modeling reverse draw solute flux in forward osmosis with external concentration polarization in both sides of the draw and feed solution”, *J. Membr. Sci.*, **427**, 365 (2013).
 9. C. H. Tnam and H. Y. Sg, “Revised external and internal concentration polarization models to improve flux prediction in forward osmosis process”, *Desalination.*, **309**, 125 (2013).
 10. Y. Wu, W. 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).
 11. S. K. Yen, F. M. 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).
 12. R. Valladares Linares, Z. Li, S. Sarp, G. Amy, and J. S. Vrouwenvelder, “Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse”, *Water Res.*, **66**, 122 (2014).
 13. K. Lutchimiah, A. R. Verliefe, K. Roest, L. C. Rietveld, and E. R. Cornelissen, “Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review”, *Water Res.*, **58**, 179 (2014).
 14. V. Sant’Anna, L. D. F. Marczak, and I. C. Tessaro, “Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: process and quality view”, *J. Food Eng.*, **111**, 483 (2012).
 15. K. T. 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).
 16. 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).
 17. E. Nagy, “A general, resistance-in-series, salt- and water flux models for forward osmosis and pressure-retarded osmosis for energy generation”, *J. Membr. Sci.*, **460**, 71 (2014).
 18. J.-J. Kim, H. Kang, Y.-S. Choi, Y. A. Yu, and J.-C. Lee, “Thermo-responsive oligomeric poly(tetrabutylphosphonium styrenesulfonate)s as draw solutes for forward osmosis (FO) applications”, *Desalination.*, **381**, 84 (2016).
 19. 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).
 20. 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).
 21. T. H. Kim, C. H. Ju, and H. Kang, “Phytochemical-based tannic acid derivatives as draw solutes for forward osmosis process”, *Membr. J.*, **28**, 157 (2018).
 22. Q. C. Ge, M. M. Ling, and T. S. Chung, “Draw solution for forward osmosis process: Developments, challenges, and prospects for the future”, *J. Membr. Sci.*, **442**, 225 (2013).
 23. S. Phuntsho, S. Sahebi, T. Majeed, F. Lotfi, J. E. Kim, and H. K. Chon, “Assessing the major factors affecting the performances of forward osmosis and its implications on the desalination process”, *Chem. Eng. J.*, **231**, 484 (2013).
 24. 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 structure”, *Membr. J.*, **23**, 251 (2013).
 25. S. F. Zhao, L. zou, C. Y. Y. Tang, and D. Mulcahy, “Recent developments in forward osmo-

- sis: opportunities and challenges”, *J. Membr. Sci.*, **396**, 1 (2012).
26. N. Kim and B. Jung, “Preparation of forward osmosis membranes with low internal concentration polarization”, *Membr. J.*, **24**, 453 (2014).
 27. C. D. Moody and J. O. Kessler, “Forward osmosis extractors”, *Desalination.*, **18**, 283 (1976).
 28. A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Childress, “Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications”, *J. Membr. Sci.*, **394**, 233 (2010).
 29. S. Phunsho, 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).
 30. B. M. Jung, S. W. Han, Y. K. Kim, N. T. P. Nga, H. G. Park, and T. N. Kwon, “Condition for ideal draw solutes and current research trends in the draw solutes for forward osmosis process”, *Membr. J.*, **25**, 132 (2015).
 31. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, “A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process”, *Desalination.*, **174**, 1 (2005).
 32. C. Boo, Y. F. Khalil, and M. Elimelech, “Performance evaluation of trimethylamine-carbon dioxide thermolytic draw solution for engineered osmosis”, *J. Membr. Sci.*, **473**, 302 (2015).
 33. C. J. Orme and A. D. Wilson, “1-Cyclohexylpiperidine as a thermolytic draw solute for osmotically driven membrane processes”, *Desalination.*, **371**, 123 (2015).
 34. Q. Long and Y. Wang, “Novel carboxyethyl amine sodium salts as draw solutes with superior forward osmosis performance”, *AICHE J.*, **62**, 1226 (2016).
 35. Q. Long, G. Qi, and Y. Wang, “Synthesis and application of ethylenediamine tetrapropionic salt as a novel draw solute for forward osmosis application”, *AICHE J.*, **61**, 1309 (2015).
 36. Q. Long and Y. Wang, “Sodium tetraethylenepentamine heptaacetate as novel draw solute for forward osmosis-synthesis, application and recovery”, *Energy*, **8**, 12344 (2015).
 37. Q. Long, G. Qi, and Y. Wang, “Evaluation of renewable gluconate salts as draw solutes in forward osmosis process”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 85 (2016).
 38. 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).
 39. Q. Ge and T.-S. Chung, “Oxalic acid complex: promising draw solutes for forward osmosis (FO) in protein enrichment”, *Chem. Commun.*, **51**, 4854 (2015).
 40. D. Zhao, S. Chen, C. X. Guo, Q. Zhao, and X. Lu, “Multi-functional forward osmosis draw solutes for seawater desalination”, *CJChe.*, **24**, 23 (2016).
 41. A. Yokozeki, “Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications”, *Appl. Energy.*, **83**, 15 (2006).
 42. D. Stiger 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).