

Potassium Pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate 유도용질 합성 및 이를 이용한 정삼투 공정 응용

이혜진* · 최진일** · 권세이* · 김인철*[†]

*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, **한국화학연구원 기술사업화본부 중소기업지원센터
(2019년 4월 9일 접수, 2019년 4월 23일 수정, 2019년 4월 29일 채택)

Potassium Pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate Draw Solute Synthesis and Application of 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 April 9, 2019, Revised April 23, 2019, Accepted April 29, 2019)

요약: 정삼투 공정에 유용한 유도용질로서 diethyl malonate를 사용한 citrate 계열의 유기 화합물을 합성하였다. 최종적으로 얻은 potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate는 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR을 통하여 확인하였다. 유도용질의 물성을 확인하기 위해 삼투압, 용해도, 수투과도, 역염 투과도를 측정하였다. 합성한 유도용액을 사용하여 정삼투 공정을 진행한 결과, 동일한 citrate 계열인 trisodium citrate 및 tripotassium citrate보다 높은 수투과량을 나타내었으며 염의 역확산 정도는 NaCl에 비하여 매우 낮은 값을 나타내었다. 합성된 유도용질의 삼투압은 NaCl보다 약 25% 낮았으나 물에 대한 용해도는 NaCl의 8.8 배인 317 g/100 g water의 값을 나타내었다. 정삼투 종료 후 유도용질의 회수를 위해 상용화된 나노여과막을 사용하였고, 낮은 압력에서 효율적으로 회수가 가능하였다.

Abstract: An organic citrate series draw solute was synthesized using diethyl malonate for forward osmosis. The structure of the final compound potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate was confirmed by ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis. Osmotic pressure, solubility, water permeability and reverse salt flux were measured for the properties of the draw solute. Forward osmosis results showed that the draw solute exhibited higher water flux than other draw solutes of trisodium citrate and tripotassium citrate. Reverse salt flux of all the organic draw solutes was much lower than that of NaCl. The osmotic pressure of the synthesized draw solute was 25% lower than that of NaCl. The solubility of the draw solute was 317 g/ 100 g water, which is 8.8 times higher than that of NaCl. A commercialized nanofiltration membrane was used for the recovery of the draw solute. The draw solute could be effectively recovered at low pressure.

Keywords: forward osmosis, draw solute, reverse salt flux, water flux, nanofiltration

1. 서론

정삼투는 원수보다 삼투압이 높은 유도용액을 사용하고, 두 용액의 삼투압에 의해 구동되는 멤브레인 기

반의 기술이다[1-3]. 외부의 수압에 의해 구동되는 전통적인 역삼투 및 나노여과와 비교할 때, 정삼투는 에너지 소모량이 적으며 막오염의 경향이 감소한다. 따라서 최근 수년간 정삼투 연구에 대한 관심이 높아지고 있으

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

며 해수담수화, 수처리, 수력 발전 등의 다양한 분야에서 큰 가능성을 보여주었다[4,5]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 정삼투 기술은 실제로 적용될 수 있는 적합한 유도용질의 부재로 정체되어 있다[6]. 이론적으로 정삼투막을 통과하는 수투과도는 아래의 식으로 계산된다[7,8].

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

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

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

i 는 Van't Hoff factor이고, C 는 용질농도(mol/L), R 은 기체상수($R = 0.082 \text{ atm L/molK}$) 그리고 T 는 절대온도(K)이다. 그러나 실제 수투과도는 외부 농도분극, 내부 농도분극의 영향으로 이론적 수투과도보다 훨씬 낮다[9,10]. 따라서 이론적으로 이상적인 유도용질의 특징은: 1) 높은 삼투압을 나타내고 반투과막을 통과하는 역염투과도가 낮아야 한다. 2) 높은 친수화도와 용해도를 나타내며, 정삼투막과의 호환을 유지하여야 한다. 3) 다른 분리 공정보다 경제적이여야 한다. 4) 정삼투 공정 후 유도용질의 회수가 쉬워야 한다. 5) 무독성이며 인체에 무해하여야 한다. 이러한 요구사항을 충족시키는 유도용질의 개발이 이루어져야 한다[11-15]. 초기 유도용질의 연구에서는 NaCl 및 MgCl_2 와 같은 무기염을 사용하였다. 이러한 무기염들은 높은 삼투압과 수투과도를 나타내지만 작은 분자량으로 인해 역염투과도가 높고 회수 비용이 높아 많은 한계를 나타내고 있다[16-19]. 일반적으로 유도용질은 휘발성 물질, 유기계, 무기계 및 나노 입자 기반의 물질로 분류할 수 있다. 다양한 유형의 유도용질에 대한 광범위한 연구에도 불구하고 정삼투 기술은 각각의 유도용질의 에너지 효율, 독성, 생성되는 수투과도와 수질 그리고 역염투과도 등의 문제로 초기단계에 머물러 있다[20]. 휘발성의 유도용질은 일반적으로 낮은 삼투압, 낮은 재사용의 문제가 있다. 또한 생성수를 얻기 위해서는 대부분의 경우 가열이 필요하여, 정삼투 공정의 에너지 효율을 감소시키는 경향이 있다. 이러한 모든 요소들이 결합되어 상업적 측면에서 휘발성 유도용질의 적용이 제한된다[21-25]. 정삼투 담수화에 적용하기 위한 유도용질로 다양한 유형의 유기

물질이 제안되었다. 이들 대부분의 유도용질은 높은 수투과도를 나타내었지만 최종적인 물의 회수를 위해 나노여과, 한외여과, 막 증류법 또는 가열과 같은 기술의 적용으로 비용이 많이 든다[26-32]. 게다가 유기물 기반의 유도용질은 합성이 어렵고 상업적 이용 가능성이 제한적이다. 결과적으로, 이러한 유도용질은 지금까지 정삼투를 상업적으로 발전시킬 수 없었다[33-37]. 최근에는 나노입자를 유도용질로 사용하는 연구와 관심을 모으고 있다. 특히 자성 나노입자를 유도용질로 사용하면 자기장을 사용하여 물과 분리가 가능한 장점이 있다[38-40]. 그러나 나노입자의 응집으로 인해 유도용질로서의 적용이 제한된다. 또한 인체와 환경 유해성이 완전히 알려지지 않았기 때문에 음용수로서의 생산이 더욱 제한된다[36]. 무기염 형태의 유도용질은 정삼투 담수화에서 가장 적은 연구가 수행되었다. 무기염 유도용질은 높은 삼투압과 수투과도로 상업적 측면에서의 이용가능성의 장점을 제공한다[41,42]. 그러나 대부분의 무기염류는 정삼투 후 유도용질과 물의 분리가 어렵고 순수한 물의 생산에는 역삼투와 같이 많은 비용이 발생하는 회수 공정이 필요하다는 것이 잘 알려져 있다. 또한 무기염 유도용질은 높은 역염투과도가 발생한다[43-45]. 이에 본 연구에서는 높은 삼투압, 용해도를 나타내어 높은 수투과를 발생시키며 역염투과도는 낮게 발생하는 정삼투용 유도용질을 합성하기 위해 diethyl malonate를 사용한 citrate 계열의 유기 화합물을 합성하고 유도용질로서의 특성을 평가하였으며, 나노여과 공정으로 경제적이고 효과적인 유도용질의 회수를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

유도용질 합성을 위해 diethyl malonate (Aldrich Co., 99%), lithium perchlorate (Acros Co., 99%), triethyl amine (Samchun Co., 99%), ethyl acrylate (Acros Co., 99.5%), dichloro methane (Aldrich Co., 99.5%), sodium sulfate (Samchun Co., 98.5%), potassium hydroxide (Samchun Co., 85%), 에탄올(Samchun Co., 99.5%), 메탄올(Samchun Co., 99.5%)을 사용하였다. 증류수는 EXL-3 water purification system equipment를 사용하였다. 유도용질 종류에 따른 정삼투 성능을 비교하기 위하여 NaCl (Samchun Co., 99%), tri-sodium citrate (Yixing-Union Co.), tri-potassium citrate (Hangzhou-DayangCo.)를 사

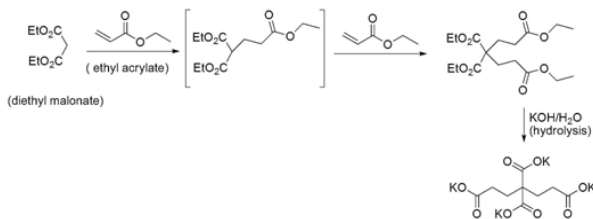


Fig. 1. Synthetic process of draw solute.

용하였다. 제조된 유도용질의 회수를 위한 나노여과막으로는 Toray Chemical Co.의 상용 나노여과막인 NE 20 막을 사용하였다.

2.2. 유도용질의 합성

2.2.1. 유도용질 합성

우선 diethyl malonate (100.0 g)와 ethyl acrylate (150 mL)를 반응시키기 위해 촉매로서 lithium perchlorate (3.0 g)와 촉매 겸 염기로서 triethyl amine (1.0 mL)을 넣은 혼합용액을 상온에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 dichloro methane (500 mL)에 녹여 물(50 mL, 2회), 포화 소금물(50 mL, 1회)에 세척하고 sodium sulfate를 이용하여 건조시킨 뒤 감압 농축하여 노란색 액체(608 g)를 얻었다. 얻어진 화합물은 진공증류로 정제하여 무색투명한 액체로서 tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate 반응 중간체를 얻었다(수율 87.7%). 이 반응 중간체(180 g)와 에탄올(100 mL)의 혼합액에 25% potassium hydroxide (520 g)를 넣고 5°C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 감압 농축한 후 메탄올(500, 200 mL)로 세척하고, 건조시켜 흰색 고체로서 potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate (188.1 g)의 최종 유도용질을 얻었다(수율 94%). Fig. 1에 유도용질의 합성 경로를 나타내었다.

2.2.2. NMR

합성된 유기물의 구조는 핵자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR), Bruker AVNANCE 700 MHz를 사용하여 ¹H-NMR, ¹³C-NMR을 확인하였다. 중간체의 분석을 위한 ¹H-NMR solvent로서 CDCl₃가 사용되었고, 최종 합성된 유도용질의 분석을 위한 ¹H-NMR solvent로서 D₂O가 사용되었다. 또한, 중간체와 유도용질의 분석을 위한 ¹³C-NMR solvent로서 D₂O를 사용하였다.

2.3. 유도용질의 특성

2.3.1. 유도용질의 삼투압 측정

본 연구에서는 순수한 증류수와 시료의 어는점을 비교하여 삼투압을 결정하였다. 순수한 증류수의 어는점은 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 T 는 freezing point depression이다. 마지막으로 K 는 1.858°C/osmol freezing point constant이다. 이 상관관계식을 이용하여 시료의 osmolality를 측정하고 이를 통하여 실제 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.

$$\pi = cRT \quad (4)$$

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.

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

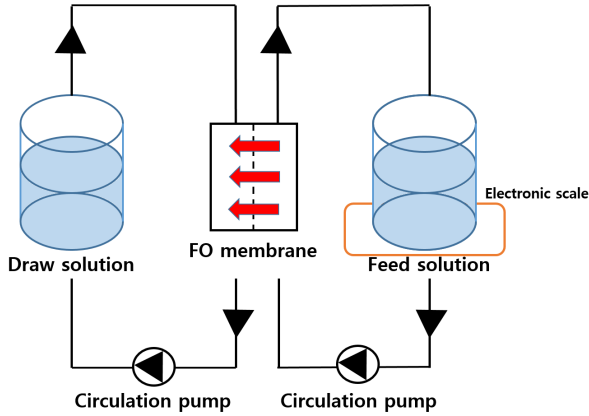
비리얼 계수(B, C, D)는 일반적으로 실제 실험결과를 통해 결정된다[41,42]. 삼투압은 몰수, 몰농도, 용액의 온도로 결정되고 상대적으로 낮은 분자량과 높은 용해도를 갖는 물질이 높은 삼투압을 나타내는 것으로 알려져 있으며 식 (1)과 (2)를 통해 확인된다[31].

2.3.2. 유도용질의 용해도 측정

용해도는 100 g의 용매에 녹을 수 있는 최대 용질의

Table 1. Properties of PFO-20 Membrane

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

**Fig. 2.** Schematic diagram of bench-scale forward osmosis process.

양이라 하면 다음의 식으로 용해도를 계산할 수 있다.

$$\frac{S}{100} = \frac{[m_2 - m_0]}{[m_1 - m_2]} \quad (6)$$

S 는 용해도(g/100 g 용매)이며 m_0 는 증발 용기의 질량(g), m_1 은 용기 및 표화용액의 질량(g)이며 m_2 는 증발, 건조 후 질량(g)을 나타낸다. 측정방법은 고체시료를 과량으로 시험관에 넣고 증류수 80 mL 정도를 넣은 뒤 충분히 교반한다. 정확한 온도를 유지할 수 있는 항온조에 넣어 온도를 유지하며 항온조 내에서 30여 분 교반시킨다. 용해되지 않은 용질을 막기 위해 여과기가 달린 피펫으로 용액을 정량한다. 다음으로, 빈 증발 용기의 질량을 측정 후 정량한 용액을 넣어 실온에 방치시키고 모래접시에서 가열하여 용액을 증발시킨다. 마지막으로, 냉각시킨 후 질량을 측정하여 포화상태에서의 고체의 용해도를 확인한다[46].

2.4. 정삼투 공정

정삼투 실험은 49.29 cm² 면적의 상용 정삼투막 PFO-20 (Porifera Co.)을 사용하여 수행되었다. 사용된 막의 기

본 특성은 Table 1에 나타내었고, 정삼투 공정의 실험 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 유도용액으로는 합성된 유도용질, sodium chloride, tri-sodium citrate (TSC), tri-potassium citrate (TPC)를 각각 5 wt%의 용액으로 하였고, 유입용액으로 증류수를 사용하여 역염 투과도를 측정하였다. 또한, 유입 용액을 해수조건인 3.2 wt% NaCl, 합성된 유도용액 20 wt%를 사용하여 공정을 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 유입용액이다. 정삼투를 통해 얻은 수투과도는 다음과 같은 수식으로 구한다(J_w , L/m²h (LMH)).

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho A \Delta t} \quad (7)$$

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

$$J_R = \frac{\Delta CV}{A \Delta t} \quad (8)$$

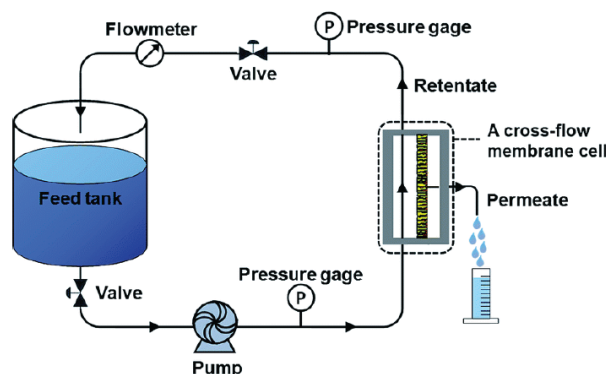
C (mg/L)는 정삼투 전과 후의 유입용액의 농도이고, V 는 정삼투 전과 후의 유입 부피이고 ΔT 는 이전에 정해놓은 운전시간이다.

2.5. 유도용질의 회수를 위한 나노여과 공정

정삼투 후 유도용질의 회수는 나노여과 방식을 채택하였고, 성능평가를 진행하였다. 유입용액으로는 10 wt%의 합성된 유도용액을 사용하였고 일정한 온도와 유량

Table 2. Properties of NE 20 Membrane

Membrane code	NE 20
Manufacturer	Toray Chemical Korea INC., Seoul, Republic of Korea
Membrane type	Thin-film composite
Membrane materials	Polyamide
Water soluble monomer	Piperazine
Nominal MWCO (Da)	1,000

**Fig. 3.** Schematic diagram of bench-scale nanofiltration process.

을 유지하며 15 kgf/cm²의 가압 조건하에서 수투과도와 염 제거율을 측정하였다. 나노여과 공정의 모식도를 Fig. 3에 나타내었으며, 염 제거율은 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (9)$$

C_p 와 C_f 는 나노여과 후 투과수와 유입용액의 전도도이다. Toray chemical Co.의 상용막인 NE 20을 사용하였다. 막의 기본특성은 Table 2에 나타내었고, 유도용액을 유입수로 사용하여 유도용질의 제거율과 투과유량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 유도용질의 특성 분석

3.1.1. ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석을 통한 합성 확인

합성된 유도 용질의 구조는 핵자기 공명 분광기를 사용하여 확인하였다. 용매로는 반응 중간체 tetraethyl pen-

Table 3. Structural Formula of Synthesized Compounds

Compound	Structure
Tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate	
Potassium pentate-1,3,3,5-tetracarboxylate	

tane-1,3,3,5-tetracarboxylate의 경우 CDCl₃, 최종적으로 합성된 유도용질 potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate는 D₂O를 사용하였다. 반응 중간체와 최종 합성된 유도용질의 구조식을 Table 3에 나타내었다. 용매로 D₂O를 사용할 경우 HOD spectrum이 pH나 온도에 따라 chemical shift가 변하여 reference spectrum으로 사용하기 어렵기 때문에 아세톤을 internal reference standard로 분석하였다. 아세톤을 D₂O에 녹여 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유도용질 반응 중간체 tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate의 ¹H-NMR을 Fig. 4에 나타내었고, ¹³C-NMR을 Fig. 7에 나타내었다. ¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ 1.24 (m, 12H, 4CH₃), 2.17 (m, 4H, 2CH₂), 2.30 (m, 4H, 2CH₂), 4.10 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, 2OCH₂), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, 2OCH₂); ¹³C-NMR (700 MHz, CDCl₃) δ 14.6, 14.7, 28.7, 30.0, 56.7, 62.0, 170.7, 172.6의 spectrum을 확인하였다. 또한 반응 완료 물질인 potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate의 ¹H-NMR을 Fig. 6에 나타내었고, ¹³C-NMR을 Fig. 7에 나타내었다. ¹H NMR (700 MHz, D₂O) δ 1.84 (m, 4H, 2CH₂), 1.90 (m, 4H, 2CH₂), ¹³C NMR (700 MHz, D₂O) δ 30.2, 34.2, 61.5, 181.7, 184.1의 spectrum을 확인하였다. Fig. 4와 Fig. 6의 ¹H-NMR 결과로부터 반응 중간체의 -C₂H₅ spectrum이 최종 합성된 유도용질에서 나타나지 않는 것으로 보아 가수분해 반응이 이루어진 것을 확인하였고, Fig. 7의 ¹³C-NMR 170.7, 172.6에서 180.1, 183.2의 변화로 보아 반응이 진행되었음을 확인하였다.

3.1.2. 유도용질의 삼투압과 용해도 특성

본 연구에서는 5 wt%의 수용액 상태에서 삼투압을 비교하였다. 정삼투에서 삼투압이 미치는 영향은 매우 크며, 일반적으로 농도가 높아짐에 따라 삼투압과 점도가 증가하게 되고, 이는 수투과도에 큰 영향을 미친다. 또한 농도는 경제적인 측면과도 밀접하게 관련되어 있다.

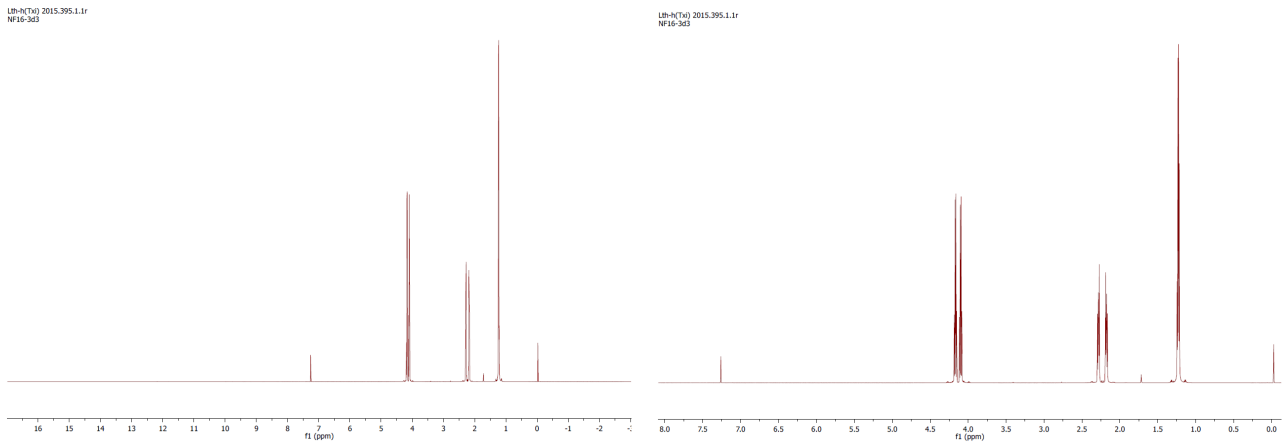


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate.

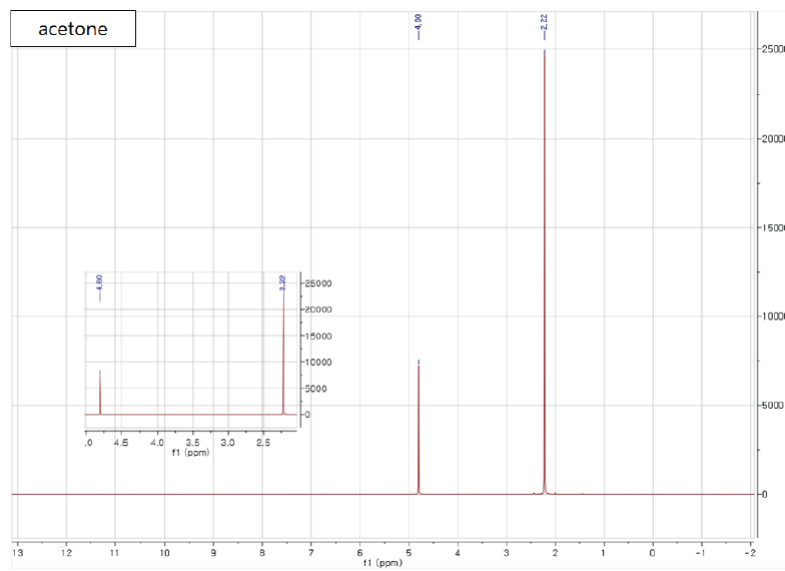


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of acetone.

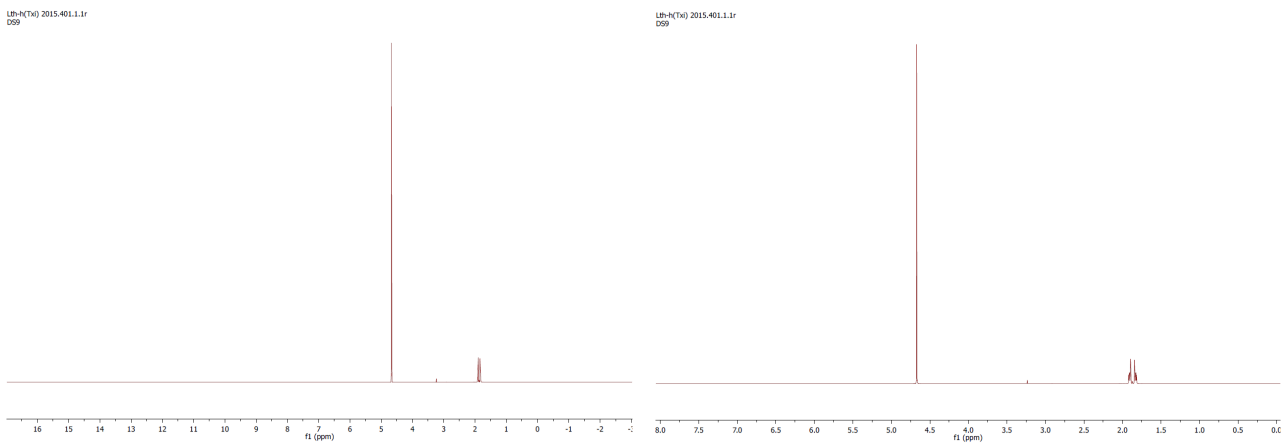


Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate.

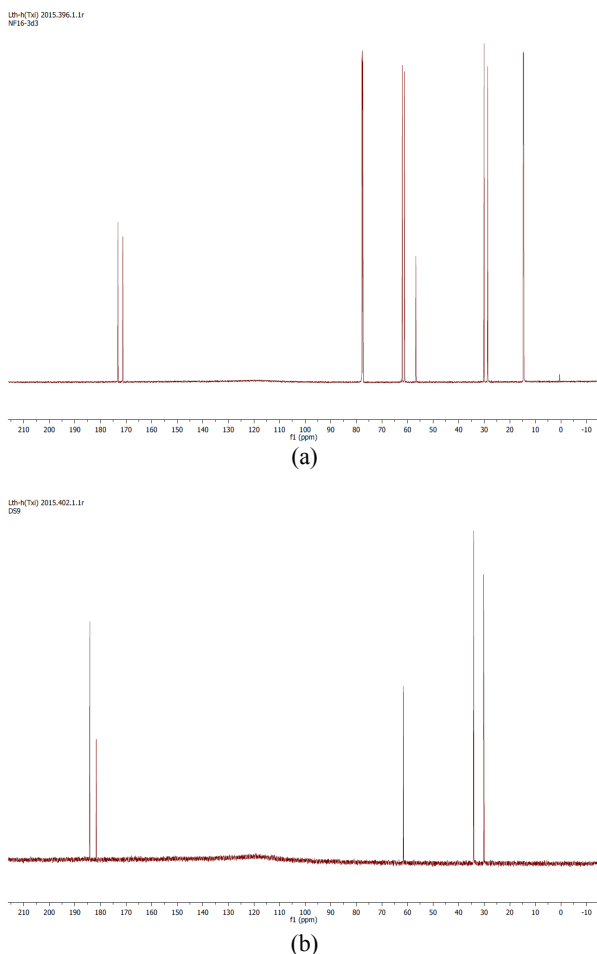


Fig. 7. ^{13}C -NMR spectrum of (a) tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate and (b) potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate.

높은 삼투압은 유도용질이 가져야 하는 필수적인 요소이다. 본 실험에서는 각각의 유도용액 5 wt% 농도에서 어는점 내림 방식을 통해 osmolality 측정을 진행하였다. 합성한 유도용질의 삼투압을 측정 결과를 Table 4에 나타내었으며, 그 값은 NaCl의 약 25% 정도이었다. 합성한 유도용질의 용해도 측정결과는 Table 5에 나타낸 것과 같이 317 g/100 g water의 값을 얻었고, 이는 36 g NaCl/100 g water의 8.8배로서 높은 용해 특성을 확인하였다.

3.2. 정삼투에서의 유도용질 성능평가

정삼투 공정 실험은 모두 PRO 모드에서 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하며 처음 10분 동안 안정화 후 50분 동안 실험을 진행하였다. 유입수를 증류수로 사용한 실험에서는 5

Table 4. Osmolarity of 5 wt% Solution of the Synthesized Draw Solute

Solution (5 g solute in 100 g Aqueous solution)	Osmolarity (mOsmol/Kg)
Sodium chloride	1,609
Trisodium citrate	495
Tripotassium citrate	240
Potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate	458

Table 5. Solubility of NaCl and Synthesis Draw Solute

Solute	Solubility (g/100 g water)
Sodium chloride	36
Potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate	317

wt% 농도에서 합성된 유도용질(synthesized draw solute, SDS), NaCl 및 합성된 유도용질과 동일한 citrate 계열의 tri-sodium citrate (TSC), tri-potassium citrate (TPC)를 비교하였다. 이때, 두 유도용액의 성능평가를 위하여 수투과도 뿐만 아니라 반대쪽의 유입수 전도도 측정을 실시하여 역염투과도를 측정하였고 결과 값을 Fig. 8에 나타내었다. 50분 동안의 평균 수투과도는 SDS 30.17 LMH, NaCl 44.46 LMH, TSC 26.29 LMH, TPC 27.31 LMH으로 나타났다. 반트호프의 법칙에 따라 온도, 용매, 용질의 질량이 같다면 분자량이 클수록 몰수가 작아지고 몰농도 또한 작아지므로 삼투압이 낮아진다. 따라서 분자량 약 400.6 g/mol의 합성된 유도용질보다 작은 분자량 58.44 g/mol을 갖는 NaCl이 높은 수투과도가 확인된다. 같은 citrate 계열의 TSC는 258.06 g/mol, TPC는 306.395 g/mol의 분자량을 갖는데, 합성을 통해 카복실산 금속염 형태가 되어 분자량이 커짐에도 불구하고, 친수화도가 커져 SDS의 수투과도가 가장 높은 것으로 예상된다. 또한, TSC보다 TPC의 수투과도가 높은 것은 유도용액의 전도도를 측정하여 확인하였다. 5 wt% 농도의 TSC 유도용액 전도도는 27.47 ms/cm를 나타내었고, 동일한 농도의 TPC 용액의 전도도는 30.83 ms/cm로 더 많은 이온의 존재로 수투과도가 높아졌을 것으로 예상된다. 시간이 흐름에 따라 수투과도가 감소하는 경향을 보이는 것은, 막 표면에서의 농도분극 또는 유도용액의 희석에 따른 구동력인 삼투압의 감소 때문일 것이다. 50분 동안의 평균 역염투과도는 SDS 0.903 gMH,

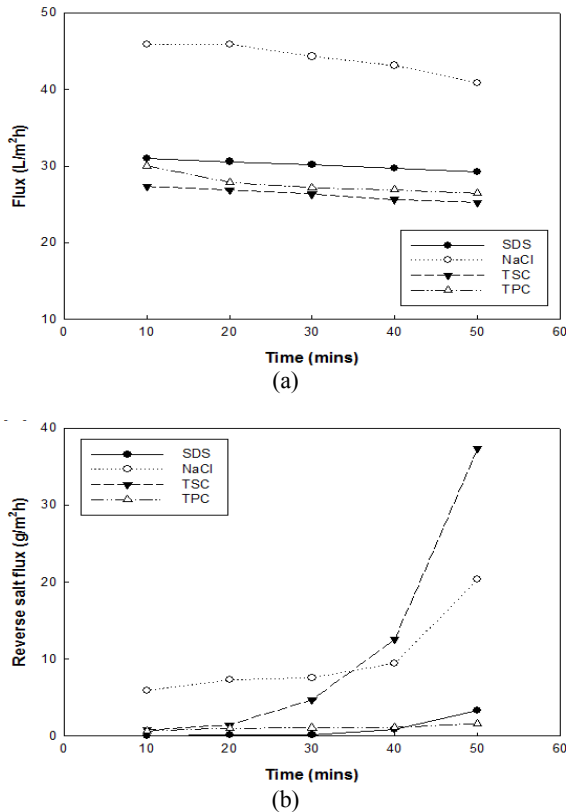


Fig. 8. FO performance of (a) water flux (b) reverse salt flux. Feed solution, DI water; draw solution, 5 wt% of NaCl, potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate (SDS), trisodium citrate (TSC) and tripotassium citrate (TPC).

NaCl 10.12 gMH, TSC 11.38 gMH, TPC 1.101 gMH 으로 합성된 유도용질이 가장 적은 값을 나타냈다. 이것은 분자량이 커질수록 배제 효과(exclusion effect) 때문에 막 내에 쉽게 유지될 수 있기 때문에, 더 큰 분자량을 갖는 SDS의 역염투과도가 현저히 적게 발생하였을 것으로 예상된다. 또한 TSC의 역염 투과도가 가장 높은 것은 Fig. 8(b) 40~50분에서의 급격한 증가 때문이다. 유도용질이 막을 통해, 역으로 확산되는 것은 막과 유도용질의 친화성 때문에 나타났을 것으로 예상된다. 합성된 유도용질의 손실이 적어 정삼투 공정에서 효과적이며, 회수 측면에서도 효율적임을 확인하였다. 다음으로 유입수를 해수 농도인 3.2 wt% NaCl을 사용한 공정을 진행하였다. 각각의 유도용액 20 wt%의 농도로 SDS, TSC, TPC의 유도용질을 사용하여 50분 동안 정삼투 공정을 수행하여 Fig. 9에 나타내었다. 20분에서 TSC의 수투과도가 약간 높은 것은 큰 의미가 없으며 전반적으로 SDS와 TPC의 수투과도가 높은 것이

Table 6. Result of Nanofiltration Using Commercial NE 20 Membrane

Draw solute	Flux (L/m²h)	Rejection (%)
Potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate	4.52	75
Trisodium citrate	10.1	37
Tripotassium citrate	7.33	51

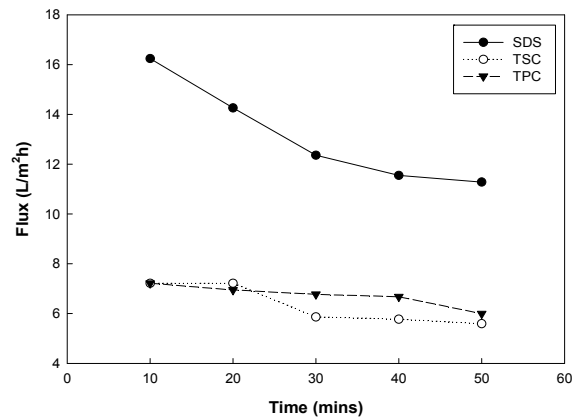


Fig. 9. FO water flux. Feed solution, 3.2 wt% NaCl; draw solution, 20 wt% of potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate (SDS), trisodium citrate (TSC) and tripotassium citrate (TPC).

중요하다. 50분 동안의 평균 수투과도는 12.7, 6.3, 6.8 LMH로 합성된 유도용질이 약 2배 높은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 -COOH기보다 -COOK기가 더 높은 친수성을 띄며 -COOK기의 수가 늘어남에 따라 더 많은 이온을 생성하기 때문이다.

3.3. 유도용질의 회수를 위한 나노여과 평가

이상적인 유도용질의 중요한 조건으로는 회수 및 재사용의 용이함이 포함된다[14,15]. 따라서 정삼투 후, 희석된 유도용액에서 유도용질을 회수하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 정삼투-나노여과의 혼성 공정을 통하여 묽어진 유도용액을 상용 나노여과막을 사용하여 나노여과로 유도용액을 농축, 유도용질을 회수하였다. 유도용액 10 wt%를 유입용액으로 사용하고 15 kgf/cm², 25 ± 2°C의 조건 하에서 실험을 진행하였다. 사용된 상용 나노여과막 NE 20의 기본 성능을 Table 2에 나타내었다. SDS, TSC, TPC 유도용액을 유입수로 진행한 나노여과 실험결과를 Table 6에 나타내었다. 비교

적 낮은 압력에서 75%의 높은 제거율의 확인으로 동일한 citrate 계열의 유도용질보다 효과적인 회수가 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

높은 삼투압과 수투과도, 낮은 역염 투과도를 나타내며 회수가 용이한 유도용질의 합성을 위해 diethyl malonate를 사용하여 tetraethyl pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate 중간체를 합성한 후 이를 KOH로 중화하여 최종적으로 potassium pentane-1,3,3,5-tetracarboxylate의 유기산 염 형태의 유도용질을 합성하였다. 화합물은 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석으로 합성을 확인하였다. 합성된 유도용질의 물성 평가를 위해 삼투압과 용해도를 측정된 결과 비교적 높은 삼투압과 용해도를 나타내는 것을 확인하였다. 유입용액을 증류수로 하고, 유도용액을 5 wt%의 농도에서 정삼투 공정을 진행한 결과 기존 NaCl의 수투과도가 1.47배 높았으나 합성된 유도용질이 11.2배 낮은 역염투과도를 나타내는 것을 확인하였다. 유입용액을 해수조건과 동일한 3.2 wt%의 NaCl 수용액, 유도용액을 20 wt%의 합성된 유도용질, 같은 citrate 계열의 TSC, TPC로 하여 실험을 진행한 결과 각각 12.7, 6.3, 6.8 LMH로 합성된 유도용질이 약 2배 높은 수투과도를 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 -COOH기보다 -COOK기가 더 높은 친수성을 띄며 -COOK기의 수가 늘어남에 따라 더 많은 이온을 생성하기 때문이다. 정삼투 공정 후 회석된 유도용액에서 유도용질의 회수를 위해 나노여과를 진행하였다. 합성된 유도용액 10 wt%를 기존 상용막인 NE 20으로 투과실험을 진행한 결과 75% 수준의 높은 염 제거율을 확인하였다.

Reference

1. 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).
2. S. Qi, W. Li, Y. Zhao, N. Ma, J. Wei, T. W. Chin, and C. T. Tang, "Influence of the properties of layer-by-layer active layers on forward osmosis performance", *J. Membr. Sci.*, **423**, 536 (2012).
3. N. J. 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).
4. J. Huang, J. Xiong, Q. Long, L. Shen, and Y. Wang, "Evaluation of food additive sodium phytate as a novel draw solution for forward osmosis", *Desalination*, **448**, 87 (2018).
5. D.-E. Kwon and J. H. Kim, "Forward osmosis membrane to treat effluent from anaerobic fluidized bed bioreactor for wastewater reuse application", *Membr. J.*, **28**, 196 (2018).
6. Y. Wang, X. Li, C. Cheng, Y. HE, J. Pan, and T. Xu, "Second interfacial polymerization on polyamide surface using aliphatic diamine with improved performance of TFC FO membranes", *J. Membr. Sci.*, **498**, 30 (2016).
7. J. Suand 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. M. Qasim, F. Mohammed, A. Aidan, and N. Darwish, "Forward osmosis desalination using ferric sulfate draw solute", *Desalination*, **423**, 12 (2017).
12. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
13. 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).

14. 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).
15. H. J. Lee, J. I. Choi, S. Kwon, and I. C. Kim, "Synthesis of n-nitrilotris(methylene) phosphonic acid potassium salt as a draw solute in forward osmosis process", *Membr. J.*, **28**, 368 (2018).
16. A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR process", *Desalination*, **239**, 10 (2009).
17. A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Childress, "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis application", *J. Membr. Sci.*, **364**, 233 (2010).
18. J. Duan, E. Litwiller, S. H. Choi, and I. Pinnau, "Evaluation of sodium lignin sulfonate as draw solute in forward osmosis for desert restoration", *J. Membr. Sci.*, **453**, 463 (2014).
19. H. J. Lee, J. I. Choi, S. Kwon, and I. C. Kim, "Synthesis of new draw solute based on polyethyleneimine for forward osmosis", *J. Membr.*, **28**, 286 (2018).
20. H. Luo, Q. Wang, T. C. Zhang, T. Tao, A. Zhou, L. Chen, and X. Bie, "A review on the recovery methods of draw solutes in forward osmosis", *J. Water Process Eng.*, **4**, 212 (2014).
21. 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).
22. G. T. Gray, J. R. McCutcheon, and M. Elimelech, "Internal concentration polarization in forward osmosis: Role of membrane orientation", *Desalination*, **197**, 1 (2006).
23. M. L. Stone, C. Rae, F. F. Stewart, and A. D. Wilson, "Switchable polarity solvents as draw solutes for forward osmosis", *Desalination*, **312**, 124 (2013).
24. N. Sato, Y. Sato, and S. Yanase, "Forward osmosis using dimethyl ether as a draw solute", *Desalination*, **349**, 102 (2014).
25. T. Alejo, M. Arruebo, V. Carcelen, V. M. Monsalvo, and V. Sebastian, "Advances in draw solutes for forward osmosis: Hybrid organic-inorganic nanoparticles and conventional solutes", *Chem. Eng. J.*, **309**, 738 (2017).
26. N. T. Hau, S. S. Chen, N. C. Ngyen, K. Z. Huang, H. H. Ngo, and W. Guo, "Exploration of EDTA sodium salts as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge", *J. Membr. Sci.*, **455**, 305 (2014).
27. 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).
28. E. Tian, C. Hu, Y. Qin, Y. Ren, X. Wang, W. Wang, P. Xiao, and X. Yang, "A study of poly(sodium 4-styrenesulfonate) as draw solute in forward osmosis", *Desalination*, **360**, 130 (2015).
29. S. K. Yen, F. Mehnas, N. Haja, 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).
30. D. Zhao, P. Wang, Q. Zhao, N. Chen, and X. Lu, "Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation", *Desalination*, **348**, 26 (2014).
31. M. L. Stone, A. D. Wilson, M. K. Harrup, and F. F. Stewart, "An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solute in forward osmosis", *Desalination*, **312**, 130 (2013).
32. G. Gwak, G. Jung, S. Han, and S. Hong, "Evaluation of poly (aspartic acid sodium salt) as a draw solute for forward osmosis", *Water Res.*, **80**, 294 (2015).
33. H. Zhang, J. Li, H. Cui, H. Li, and F. Yang, "Forward osmosis using electric-responsive polymer hydrogels as draw agents: Influence of freezing-thawing cycles, voltage, feed solutions on process performance", *Chem. Eng. J.*, **259**, 814 (2015).
34. Y. Hartanto, S. Yun, B. Jin, and S. Dai, "Func-

- tionalized thermo-responsive microgels for high performance forward osmosis desalination”, *Water Res.*, **70**, 385 (2015).
35. R. Ou, Y. Wang, H. Wang, and T. Xu, “Thermo-sensitive polyelectrolytes as draw solutions in forward osmosis process”, *Desalination*, **318**, 48 (2013).
 36. T. Alejo, M. Arruebo, V. Carcelen, V. M. Monsalvo, and V. Sebastian, “Advances in draw solutes for forward osmosis: Hybrid organic-inorganic nanoparticles and conventional solutes”, *Chem. Eng. J.*, **309**, 738 (2017).
 37. B. Jun, S. Han, Y. Kim, N. Nga, H. Park, and Y. Kwon, “Conditions for ideal draw solutes and current research trends in the draw solutes for forward osmosis process”, *Membr. J.*, **25**, 132 (2015).
 38. Q. Ge, J. Su, T.-S. Chung, and G. Amy, “Hydrophilic superparamagnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and performance in forward osmosis processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 382 (2011).
 39. 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).
 40. Y. Na, S. Yang, and S. Lee, “Evaluation of citrate-coated magnetic nanoparticles as draw solute for forward osmosis”, *Desalination*, **347**, 34 (2014).
 41. D. Roy, M. Rahni, P. Pierre, and V. Yargeau, “Forward osmosis for the concentration and reuse of process saline wastewater”, *Chem. Eng. J.*, **287**, 277 (2016).
 42. R. Alnaizy, A. Aidan, and M. Qasim, “Draw solute recovery by metathesis precipitation in forward osmosis desalination”, *Desalin. Water Treat.*, **51**, 1 (2013).
 43. R. Alnaizy, A. Aidan, and M. Qasim, “Copper sulfate as draw solute in forward osmosis desalination”, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 424 (2013).
 44. Q. Ge, F. Fu, and T. S. Chung, “Ferric and cobaltous hydroacid complexes for forward osmosis (FO) processes”, *Water Res.*, **58**, 230 (2014).
 45. H. T. Nguyen, S. S. Chen, N. C. Nguyen, H. H. Ngo, W. Guo, and C. W. Li, “Exploring an innovative surfactant and phosphate-based draw solution for forward osmosis desalination”, *J. Membr. Sci.*, **489**, 212 (2015).
 46. G. J. Shugar and J. T. Ballinger, “Chemical technicians ready reference handbook”, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1990).