

정삼투를 위한 Polyethyleneimine 기반 유도용질 제조

이 혜 진 · 최 진 일* · 권 세 이 · 김 인 철†

한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, *한국화학연구원 기술사업화본부 중소기업지원센터
(2018년 8월 10일 접수, 2018년 8월 28일 수정, 2018년 8월 29일 채택)

Synthesis of New Draw Solute Based on Polyethyleneimine for Forward Osmosis

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 August 10, 2018, Revised August 28, 2018, Accepted August 29, 2018)

요 약: 폴리에틸렌이민(분자량 800)에 다가이온을 갖는 정삼투용 새로운 유도용질을 합성하고 특성을 분석하였다. 폴리에틸렌이민과 메틸 아크릴레이트의 중화반응으로 중간체를 합성하고, KOH로 가수분해하여 수용성의 카복실산 금속염 형태의 폴리에틸렌이민을 합성하였다. NMR, 점도, 삼투압을 측정하여 유도용질의 특성을 평가하였다. 그 염이 유도용질로서 사용할 수 있는지의 여부를 정삼투 실험을 통하여 알아보았다. 유도용질로서 수투과도와 역염 투과도를 측정하여 NaCl과 비교하였다. 정삼투와 나노여과의 혼성공정을 통하여 유도용질의 회수가능성을 보였다.

Abstract: A novel multi-valent salt based on polyethyleneimine having molecular weight of 800 (PEI 800) has been synthesized and characterized as forward osmosis drawsolute. A reaction intermediate was synthesized by the neutralization reaction of polyethyleneimine and methyl acrylate, and was hydrolyzed with potassium hydroxide to synthesize a water soluble carboxylic acid (potassium salt) polyethyleneimine. NMR spectrometry, viscometry measurements and osmometry measurements was performed to characterize the draw solute. Forward osmosis experiments were done to know whether the solute could be used as a draw solute or not. The result shows comparable water flux and lower reverse salt flux compared with NaCl as a draw solute. We have also demonstrated recycling of the draw solute in the FO-NF integrated process.

Keywords: Forward Osmosis, Nanofiltration, Draw solute, Polyethylene imine, Water flux

1. 서 론

물은 인간이 살아가는데 있어서 매우 필수적인 요소이며, 또한 지구의 표면은 매우 풍부한 물로 덮여있다. 하지만 대부분이 빙하 혹은 해수이며 실제 인간이 이용할 수 있는 물은 전체 물의 양의 1%가 되지 않는다. 또한 산업의 발전을 통하여 물수요가 급격하게 늘어나고 있으며 2025년까지 전체 인구의 1/3이 물 부족을 겪을 것으로 예상된다[1-4]. 이에 따라 해수를 담수화하는 Reverse

Osmosis (RO), Multi-effect distillation, Multistage flash, Vapour compression과 같은 방법들이 등장했다. 하지만 여전히 많은 에너지 소비량과 높은 비용으로 인해 어려움을 겪고 있다. 특히 이 중에서 RO법이 사용이 많이 되는 기술이지만 여전히 높은 에너지소비량과 막오염과 같은 단점을 가지고 있다[5,6]. 최근 더 효과적인 해수담수화 방법을 찾기 위해서 정삼투에 대한 관심이 급증하고 있다. Hydraulic pressure을 이용하는 기존의 방식과 달리 정삼투는 반투막을 사이에 두고 농도가 낮은

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

Table 1. Recently-Developed Draw Solute[30]

Draw solute	Water flux (L/m ² h)	Recovery	Ref
NH ₄ HCO ₃	23 (FS: 0.5 mol/L NaCl, DS: 6 mol/L)	Thermal decomposition	[26]
Magnesium nanoparticles	8 (FS: H ₂ O, DS: 0.026 mol/L)	Magnetic field	[27]
Thermoresponsive magnesium nanoparticles	1.6 (FS: H ₂ O)	Magnetic separation after mild heating	[28]
Polyelectrolyte	~18 (FS: H ₂ O, DS: 2 mol/L)	Ultrafiltration	[29]
Carbon quantum dots	~10 (FS: seawater from Singapore coast, DS: 0.4 g/L)	Membrane distillation	[30]

쪽에서 높은 쪽으로 물이 이동하는 삼투현상을 통하여 구동된다. 보통 농도가 낮은 쪽에 해수를 놓고 반대편에 농도가 높은 유도용액을 놓는다. 이 두 용액 간의 삼투압의 차이로 인해 해수는 유도용액으로 유입되고, 그 외 용질들은 반투막에 의하여 걸러진다[7,8].

정삼투는 다양한 수처리 분야에 적용이 가능하며, 낮은 비용, 낮은 에너지 소비량, 낮은 막오염의 장점을 가지며 이로 인해 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 정삼투 공정에서 가장 중요한 2가지 요소는 반투막과 유도용질이다. 먼저 이상적인 반투막은 유도용질 혹은 필요치 않은 성분들은 거르고 물을 잘 통과시켜야 한다. 또한 유도용질로서 우수한 물성을 나타내기 위해서는 높은 삼투압, 낮은 역염 투과도를 가져야 한다. 또한 독성이 없어야 하고 회수가 용이하고 비용 또한 저렴하여야 한다. 유도용질에 관한 연구가 많이 진행되었지만, 여전히 우수한 유도용질을 개발하는 것이 정삼투 공정의 가장 큰 과제로 남아있다[9-16].

유도용질과 관련된 초기 연구에서는 NaCl, MgCl₂과 같은 무기염에 관한 연구가 이루어졌다[17]. 이러한 무기염들은 매우 높은 삼투압과 수투과도를 나타내지만 작은 분자량으로 인해 역염 투과도가 높고 회수 비용 또한 높아 많은 한계를 나타내고 있다[17-19]. 또한 새롭게 제시된 ammonium bicarbonate는 매우 높은 삼투압을 나타내며 그 결과 매우 빠르게 물을 회수할 수 있다. Ammonium bicarbonate의 낮은 비점(60°C)을 이용해 가열함으로써 암모니아와 이산화탄소를 기체로 만들어 회수할 수 있다. 하지만 여전히 회수 공정에서의 에너지 소비량이 크고 작은 분자량으로 인해 역염 투과도가 매우 높았다. 또한 높은 pH로 인해 막 손상도 일어날 수 있다[20-23]. 이후에 새롭게 제시된 자성나노입자는 정삼투 공정 후 회수 공정에서 외부의 에너지가 필요 없고, 자기장을 이용함으로써 물과 쉽게 분리해내

고 전처리 없이 재사용이 가능한 이점이 있다. 하지만 자성나노입자의 응집으로 인한 한계를 드러냈다[24,25]. 이러한 단점들을 보완하기 위해 polyelectrolytes와 polymer hydrogel이 등장했다. 먼저 polyelectrolytes에는 대표적으로 polyacrylic acid sodium salts (PAA-Na)가 있다. 이는 많은 carboxyl group으로 인해 높은 삼투압을 나타내며, 높은 분자량으로 인해 역염 투과도 또한 매우 낮다. 또한 다양한 분자량과 구조로 낮은 압력을 이용해서도 회수할 수 있다. 하지만 내부 농도 분극으로 인해 수투과도가 저하되는 단점을 가지고 있다[21,24,26]. 다음으로 stimuli-responsive hydrogel은 3차원 네트워크 구조를 가지며, 풍부한 친수성 그룹을 통해 매우 많은 물을 흡수할 수 있다. 또한 lower critical solution temperature (LCST)를 통해 쉽게 회수가 가능하다. 하지만 아직 낮은 수투과도와 낮은 물의 회수율로 인해 어려움을 겪고 있다. 또한 약한 기계적 강도로 인해 팽윤된 후에 쉽게 손상될 수 있다[27,28]. 최근 정삼투-나노여과 공정에 가지형 polyethyleneimine (분자량 800) 유도용질이 연구되었다[29].

유도용질에 관해서 많은 연구에 진행되었음에도 불구하고, 높은 삼투압을 나타내어 높은 수투과도 값을 나타내며 역염 투과도는 적고, 회수가 용이한 유도용질을 찾는 것은 아직도 정삼투 공정에서 가장 큰 과제이다. 본 연구에서는 분자량 약 800의 PEI를 카복실산으로 치환하고 KOH로 카복실산 금속염의 형태로 치환함으로써 물에 대한 용해도가 큰 PEI800-K salts를 합성하였다. 그리고 이를 유도용질로서 정삼투 공정에 적용하였다. 반응의 진행과 완료는 NMR을 통하여 확인하였다. 그리고 농도에 따라 수투과도와 역염 투과도를 측정하였다. 정삼투 후에 유도용질의 회수를 위해 나노여과를 통하여 유도용질을 회수하였다.

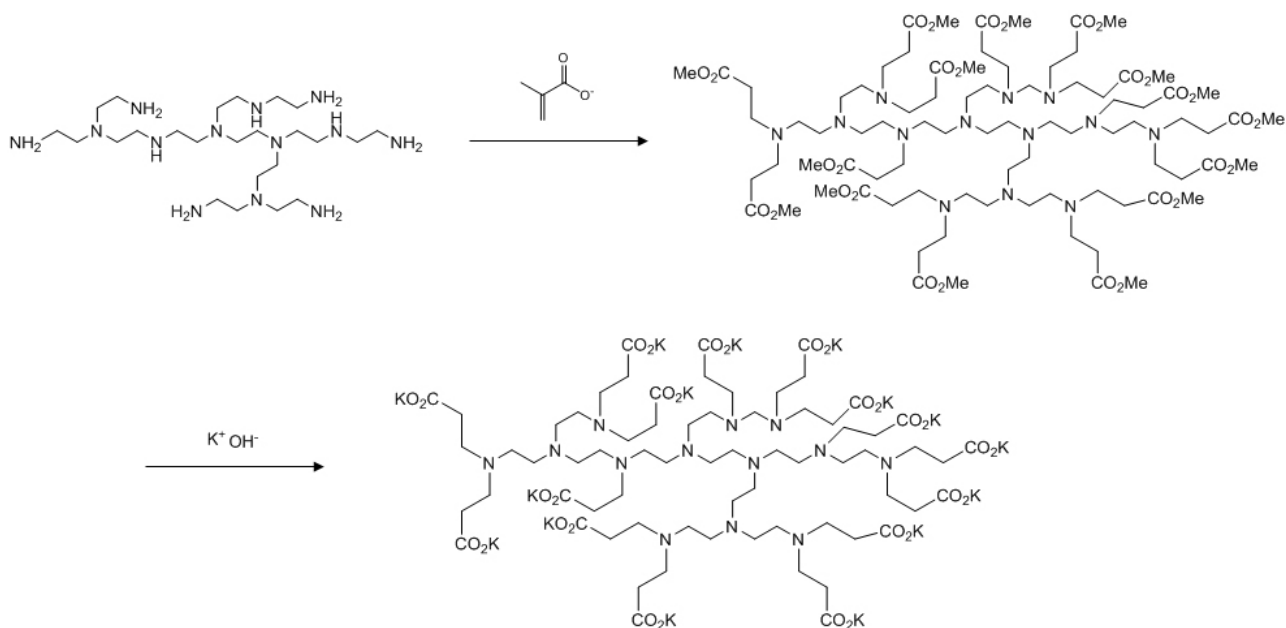


Fig. 1. Synthesis route of PEI800-K draw solute.

2. 실험

2.1. 실험재료

Polyethylenimine (PEI, Mw800, 98.0%)은 Nippon shokubai에서 구입하였고, methyl acrylate (MA, 99.0%)는 Junsei (Japan)에서 구입하였다. Potassium hydroxide (KOH, 95%), sodium chloride (NaCl, 99.0%), methyl alcohol (MeOH, 99.0%)은 Samchun Chemical (Korea)에서 구입하였다. 증류수는 EXL-3 water purification system equipment를 사용하였다. Toray Chemical Korea에서 제조된 polyamide 기반의 복합박막 형태의 분리막을 사용하였다.

2.2. 유도용질의 합성

2.2.1. 유도용질 합성

유도용질은 Fig. 1에 나타난 것처럼 두 단계 반응으로 합성된다. PEI800 20.0 g을 MeOH에 용해시킨다. 그 뒤 MA 61.0 g을 상온에서 2초에 한 방울씩 천천히 떨어뜨린다. MA의 dropping이 완료되면 상온에서 약 7일 동안 교반시켜 중화반응을 통해 중간체를 합성한다. 중간체의 합성이 완료되면 KOH 35 g을 수용액 상태로 천천히 dropping하고 상온에서 약 24시간 동안 교반하여 투명한 용액을 얻게 된다. 유도반응 혼합물을 감압 농축 후에 MeOH을 이용하여 세척하여 주고 이후에 다

시 감압 농축을 실시하고 건조시켜 최종 유도용질인 PEI800-K salts를 얻었다(수율 94%).

2.2.2. ¹H-NMR

합성된 유기물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다. ¹H-NMR은 Bruker Advance NEO 500 MHz를 이용하여 분석하였으며, 합성 중간체의 NMR 용매로서 CDCl₃, product의 NMR 용매로 D₂O가 사용되었다.

2.3. 유도용질의 특성

2.3.1. 유도용질의 점도 측정

합성된 유도용액의 점도 측정은 Brookfield viscometer dv-ii+ pro (Brookfield, USA)를 사용하여 진행하였다. Brookfield 점도계는 측정하려는 유체에 spindle을 담그고 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 torque value를 측정하는 형태로서, Torque value를 고정한 상태에서 단위 시간당 solution viscosity value (cP)를 측정하는 방식으로 진행하였다.

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 같

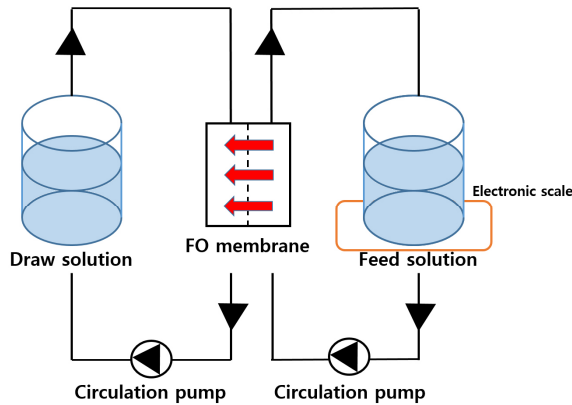


Fig. 2. Bench-scale FO process.

은 상관관계식이 나온다.

$$C_{osm} = \Delta T/K \tag{1}$$

분석기계로는 Osmomat 3000 (Gonotec, Germany)을 사용하였다. C_{osm} 은 osmolality (osmol/kg)이고 T는 freezing point depression이며 마지막으로 K는 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 hof's law)의 이론을 바탕으로 하며 식은 다음과 같다.

$$\pi = cRT \tag{2}$$

π 는 삼투압, c 는 몰농도, R은 기체상수(0.082 atm L/molK)이며 T는 절대온도(K)이다[30]. 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.

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

비리얼 계수(B, C, D)는 일반적으로 실제 실험결과를 통해 결정된다[32,33]. 삼투압은 몰수, 몰농도, 용액의

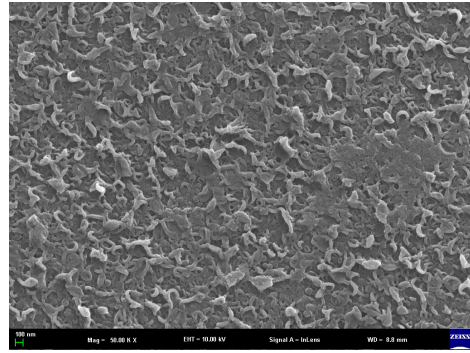


Fig. 3. SEM image of top surface of FO membrane.

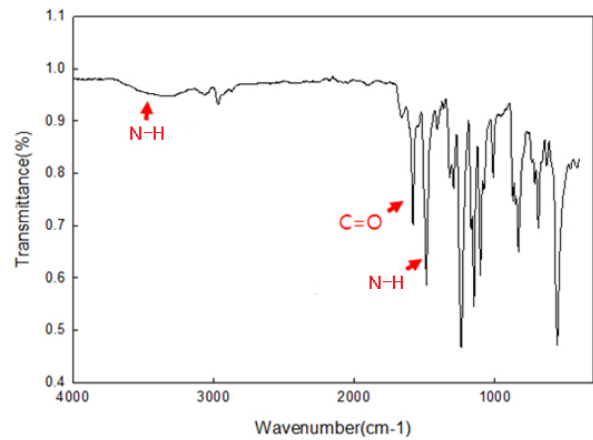


Fig. 4. ATR-FTIR spectrum of FO membrane.

온도로 결정되고 상대적으로 낮은 분자량과 높은 용해도를 갖는 물질이 높은 삼투압을 나타내는 것으로 알려져 있으며 식 (1)과 (2)를 통해 확인된다[22].

2.4. 정삼투 공정

본 실험에 사용된 정삼투 장치는 Fig. 2에 나타내었으며, 실험에 사용된 막은 SigmaHD의 Carl Zeiss으로 FE-SEM의 분석이 진행되었다. 가속전압 10 kV로 진행하고 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 막 표면에서 일반적인 방향족 polyamide 기반의 복합박막에서 보이는 ridge-and-valley 모양의 nodular 구조가 확인되었다. 또한 Bruker ALPHA-P & ALPHA-T를 사용하여 ATR분석을 실시하고 Fig. 4에 나타내었다. -CONH-의 화학식을 갖는 아마이드결합에서의 C=O 피크가 1,665 cm^{-1} 에서 나타나고 -N-H 피크가 1,490와 3,310 cm^{-1} 에 나타나는 것을 볼 수 있다. 막의 총 유효면적은 49.29 cm^2 이었다. 유도용액으로는 3, 20, 30 wt%의 농도의 PEI800-K salts 용액의 수투과도를 평가하였고, 피드용액으로 증

류수를 사용하여 역염 투과도를 측정하고, 해수조건인 3.2 wt% NaCl의 실험도 진행하였다. 온도는 25°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)).

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho A \Delta t} \tag{4}$$

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.

$$J_R = \frac{\Delta CV}{A \Delta t} \tag{5}$$

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

2.4. 유도용질의 회수를 위한 나노여과

정삼투 후 유도용질의 회수는 나노여과를 통하여 이루어졌다. 해수의 정삼투 후 회석된 피드는 50% 회수율의 가정 하에 15 wt% 용액을 사용하여 30 kgf/cm²의 압력으로 진행하였다. 나노여과막은 NE30 (Toray)을 사용하였다. 나노여과에서 제거율은 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100 \tag{6}$$

C_p 와 C_f 는 나노여과 후 투과수와 피드용액의 전도도이고, 각각 전도도기를 통하여 측정하였다.

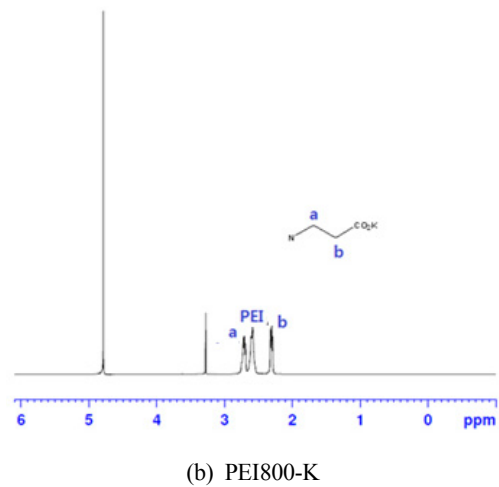
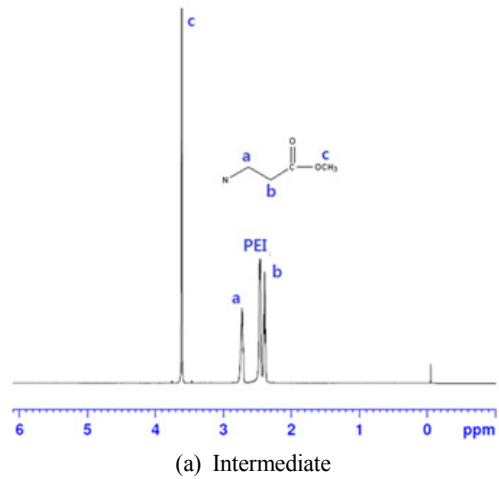


Fig. 5. 1H-NMR peaks of (a) intermediate and (b) PEI800-K.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEI800-K의 특성 분석

3.1.1. 1H-NMR 분석을 통한 합성 확인

합성의 진행과 완료를 핵자기 공명 분광기(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)분석을 통하여 확인하였다. 각각의 peak가 나타내는 구조를 Fig. 5에 나타내었다. PEI800과 MA의 반응으로 생성된 중간체, Fig. 5(a)는 1H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.38-2.74 (-NCH₂CH₂COO-, -NCH₂CH₂COO-, -NCH₂CH₂N- of PEI800), 3.62 (-NCH₂CH₂COOCH₃). -OCH₃ peak으로 합성이 되었음을 확인하였다. 합성이 완료된 중간체와 KOH의 가수분해 반응을 통해 생성된 product, Fig. 5(b)는 1H-NMR (500 MHz, D₂O): δ 2.29-2.75

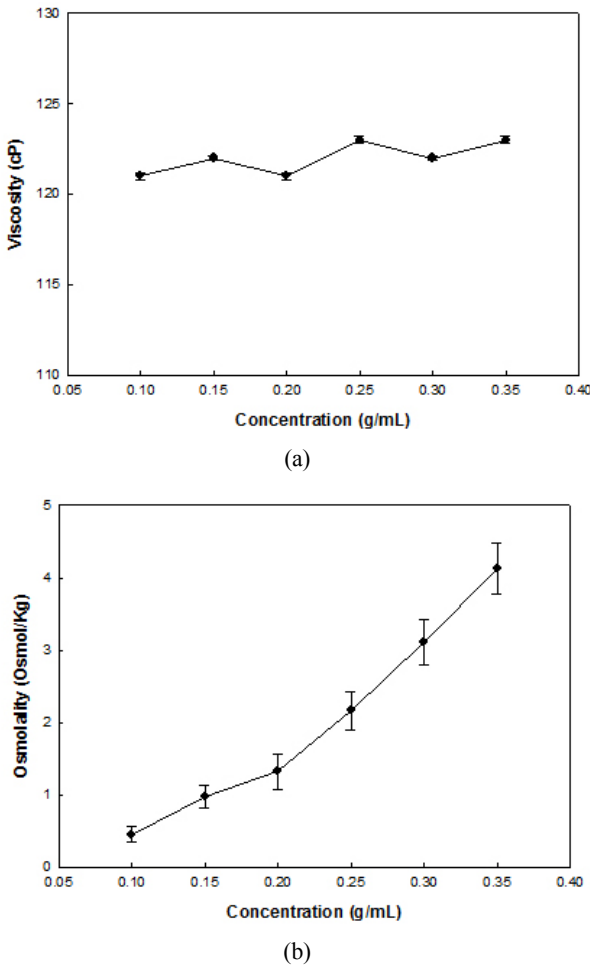


Fig. 6. (a) viscosity and (b) osmolality of PEI800-K solution.

(-NCH₂CH₂COO-, -NCH₂CH₂COO-, -NCH₂CH₂N- of PEI800)의 peak로 합성의 진행을 확인하였다. 또한 ester bond의 가수분해 완료로 product의 ¹H-NMR에서는 검출되지 않는 methyl peak로 반응의 완료를 확인하였다.

3.1.2. 농도변화에 따른 점도와 삼투압 특성

본 연구에서는 농도에 따른 점도와 삼투압을 비교하였다. 반트호프 법칙, 비리얼 방정식에 따르면 따라서 농도가 미치는 영향은 매우 크며, 일반적으로 농도가 높아짐에 따라 삼투압과 점도가 증가한다. 이는 정삼투에서의 수투과도에 매우 큰 영향을 끼친다. 또한 농도는 경제적인 측면과도 밀접하게 관련되어 있다. 따라서 가장 최적의 농도를 찾는 것은 정삼투에서 매우 중요하다.

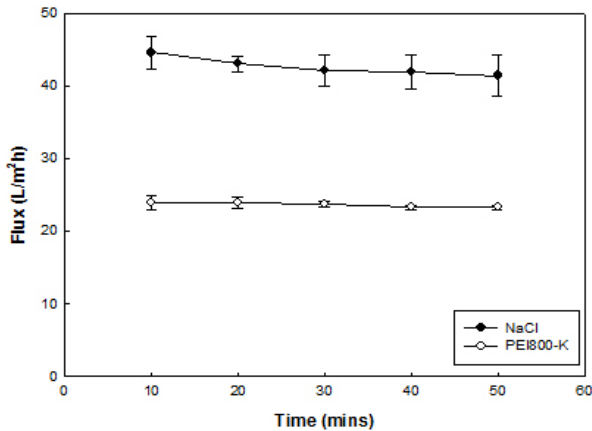
점도는 정삼투에서 수투과도에 큰 영향을 미치는 요

소이다. 일반적으로 농도가 높아지거나 분자량이 증가함에 따라 점도 또한 높아지는 경향을 보인다. 본 실험에서는 온도를 25°C로 유지하여 Brookfield Viscometer를 이용해 점도를 측정하였다. PEI800-K의 농도는 0.1 g/mL에서 0.35 g/mL의 범위 내에서 측정을 진행하였다. Fig. 6(a)에서 보이는 것과 같이 전체 농도 범위 내에서 121 ± 1 cP 값을 나타낸다. 농도가 증가함에도 불구하고 저점도가 유지되므로 유도용질로서의 장점을 갖추었음을 확인하였다.

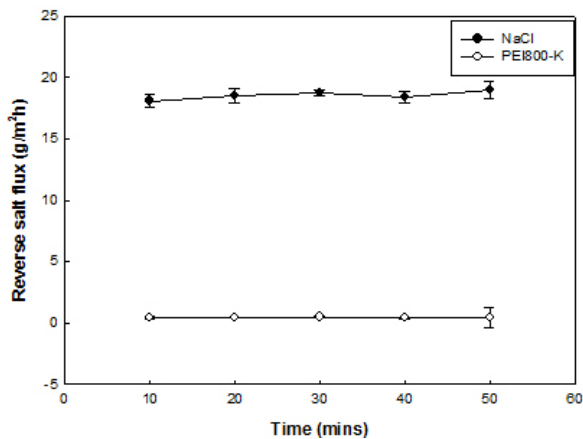
다음으로 삼투압은 정삼투 공정에서의 구동력으로 유도용질이 가져야 하는 중요한 요소이다. 본 실험에서는 어는점 내림 방식을 통해서 osmolality를 측정하였고, 점도 측정을 진행한 농도 범위와 동일하게 진행하였다. Fig. 6(b)에서 보이는 것처럼 농도가 증가함에 따라 0.45 Osmol/kg에서 4.13 Osmol/kg까지 osmolality가 증가하였다. 농도에 비례하게 높은 osmolality가 확인되는 것은 osmolality는 용액 중의 입자수에 비례하게 증가하므로, 단위 부피당 존재하는 -COOK가 많아지기 때문이다. 해수 조건인 3.2 wt% NaCl 용액은 1.010 Osmol/kg을 나타내었고, 이를 바탕으로 피드용액을 해수 조건으로 진행한 정삼투에서 유도용액의 농도를 30 wt%로 실험을 진행하였다.

3.2. 정삼투에서의 유도용질 성능평가

정삼투 공정 실험은 모두 PRO모드로, 25 ± 2°C 유지하며 처음 10분 동안 안정화 후 50분 동안 실험을 진행하였다. 피드용액을 증류수로 사용한 실험에서는 3 wt% 농도에서 PEI800-K와 NaCl을 비교하였다. 이때, 두 유도용액의 성능평가를 위하여 수투과도 뿐만 아니라 반대쪽 피드용액의 전도도 측정을 실시하여 역염 확산도를 측정하였고 결과 값을 Fig. 7에 나타내었다. 50분 동안의 평균 수투과도는 NaCl 42.64 LMH, PEI800-K는 23.51 LMH으로 나타났다. 반트호프의 법칙에 따라 온도, 용매, 용질의 질량이 같다면 분자량이 클수록 몰수가 작아지고 몰농도 또한 작아지므로 삼투압이 낮아진다. 따라서 분자량 3,110 g/mol의 PEI800-K보다 작은 분자량 58.44 g/mol을 갖는 NaCl이 높은 수투과도가 확인된다. PEI800-K는 NaCl보다 약 53% 큰 분자량 값을 가지지만 카복실산 금속염 형태로 친수화도가 커져 수투과도의 차이는 비교적 작은 것으로 예상된다. 역염 투과도 값은 NaCl 18.56 gMH, PEI800-K 0.442 gMH를 나타내었다. 평균 수투과도 값은 PEI800-K가 1.81% 낮



(a)



(b)

Fig. 7. FO performance of (a) water flux (b) reverse salt flux. Feed solution, DI water and 3 wt% NaCl; draw solution, 3 wt% PEI800-K.

지만 역염 투과도는 NaCl의 값이 42% 높아, PEI800-K의 값이 현저히 낮음을 확인하였다. 분자량이 커질수록 배제 효과(exclusion effect) 때문에 막 내에 쉽게 유지될 수 있기 때문에, 더 큰 분자량을 갖는 PEI800-K의 역염 투과도가 현저히 적게 발생하였을 것으로 예상된다[34]. 이는 PEI800-K 유도용질의 손실이 적어 정삼투 공정에서 효과적이며, 회수 측면에서도 효율적임을 나타낸다. 피드용액으로 사용한 증류수 쪽으로 역으로 넘어간 물질의 확인을 위해 실험이 끝난 후 피드용액을 감압 농축하여 $^1\text{H-NMR}$ 을 확인하였다. 분석 결과 각각의 유도용질이 역으로 확산되었음을 확인하였고, 이는 막과 유도용질의 친화성 때문에 역확산이 일어났을 것으로 예상된다. 시간이 흐름에 따라 수투과도가 감소하는 경향을 보이는 것은, 막 표면에서의 농도분극 또는

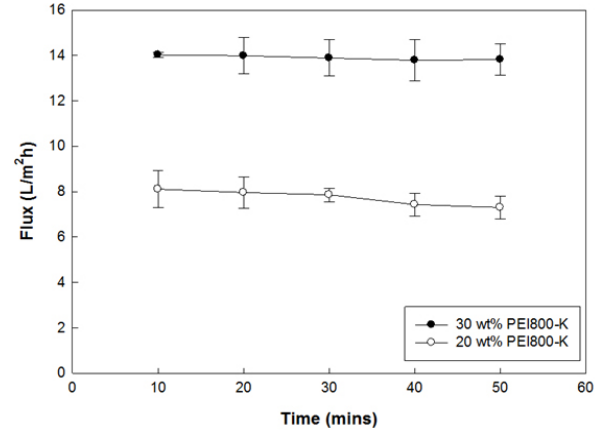


Fig. 8. FO water flux. Feed solution, 3.2 wt% NaCl; draw solution, 20 and 30 wt% PEI800-K.

유도용액의 희석에 따른 구동력인 삼투압의 감소 때문일 것이다. 다음으로 피드용액을 해수 농도인 3.2 wt% NaCl로 사용하고, 유도용액을 20 및 30 wt% PEI800-K을 각각 사용하고 그 외의 조건은 동일하게 설정하여 정삼투를 진행하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 각각의 50분 동안 평균 수투과도는 20 wt% PEI800-K일 때 7.54 LMH, 30 wt% PEI800-K일 때 13.90 LMH를 나타내었다. 반트호프 법칙에 따라 농도가 높아지면 단위 부피당 삼투압을 발생시키는 카복실산 금속염의 수가 많아져 높은 삼투압이 발생한다. 이에 따라 구동력이 커져 수투과도의 값이 커지는 것을 확인하였다.

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. 15 wt% PEI800-K 유도용액을 피드용액으로 사용하고 30 kgf/cm^2 , $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 조건 하에서 실험을 진행하였다. 사용된 상용 나노여과막 NE30의 기본 성능을 Table 2에 나타내었고, 유도용액을 유입수로 진행한 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 비교적 낮은 압력에서 높은 수투과도와 제거율의 확인으로 효과적인 회수가 가능함을 확인하였다.

Table 2. Properties of NE30 Membrane

NaCl rejection (%)	MgSO ₄ rejection (%)	Flow (GPD)
30~60	> 98	10,000

Concentration of solution, 2,000 ppm; operating pressure, 75 psi; effective membrane area, 380.4 ft²; temperature, 20°C.

Table 3. Recovery of Draw Solute by Nanofiltration

Water flux (L/m ² h)	Rejection (%)
40.11	96.00

Draw solute, 15 wt% PEI800-K; membrane, NE30; operating pressure, 30 kgf/cm²; temperature, 25 ± 2°C.

4. 결 론

본 연구에서는 정삼투용 유도용질로서 폴리에틸렌이민을 기반으로 하는 포타슘 카복실산염을 합성하였고 NMR을 통하여 대부분의 아민이 카복실산염으로 치환된 것을 확인하였다. ester bond의 가수분해 완료로 최종 유도용질의 분석에서는 검출되지 않는 methyl peak로 반응의 완료를 확인하였다. 점도 및 삼투압 측정을 통하여 고농도에서도 저점도가 유지되는 것을 확인하였다. 즉, 농도가 증가함에 따라 점도는 크게 높아지지 않으면서 삼투압은 크게 증가하는 것을 확인하였다.

유도용질의 특성을 확인하기 위하여 정삼투 공정을 실행하였다. 피드용액을 증류수로 사용하고 유도용액을 3 wt%로 하여 정삼투를 진행한 결과 평균 수투과도 값은 NaCl에 비하여 PEI800-K가 1.81% 낮지만 역염 투과도는 NaCl이 42% 높아, PEI800-K가 현저히 낮음을 확인하였다. 반트호프의 법칙에 따라 온도, 용매, 용질의 질량이 같다면 분자량이 클수록 몰수가 작아지고 몰농도 또한 작아지므로 삼투압이 낮아진다. 따라서 분자량 3,110 g/mol의 PEI800-K보다 작은 분자량 58.44 g/mol을 갖는 NaCl이 높은 수투과도가 확인된다. PEI800-K는 NaCl보다 약 53% 큰 분자량 값을 가지지만 카복실산 금속염 형태로 친수화도가 커져 수투과도의 차이는 비교적 작은 것으로 예상된다. 또한 PEI800-K의 큰 분자량은 배제효과(exclusion effect) 때문에 막 내에서 쉽게 유지될 수 있다. 따라서 현저히 낮은 역염 투과도가 확인되었다. 피드용액을 해수(3.2 wt% NaCl)로 하고 유도용액은 20, 30 wt%로 하여 투과유량을 측정한 결과 20 wt% PEI800-K일 때 7.54 LMH, 30 wt% PEI800-K일 때 13.90 LMH를 나타내었

다. 예상대로 농도가 높아짐에 따라 같은 단위 부피당 존재하는 -COOK가 많아지므로, 삼투압은 용액 중의 입자 수에 비례하여 수투과도의 값이 커지는 것을 확인하였다.

또한 본 연구에서는 유도용질의 회수공정으로 나노여과를 적용하여 FO-NF hybrid process를 설계하였다. 15 wt% PEI800-K 유도용액을 feed solution으로 사용하고 30 kgf/cm², 25 ± 2°C의 조건 하에서 NE30 상용막으로 실험을 진행하였다. 그 결과 수투과도 40.11 LMH, 염 제거율 96.0%의 우수한 성능을 확인하였다. 비교적 낮은 압력에서 진행하였음에도 불구하고 높은 수투과도와 염 제거율이 나타내었다. 이는 회수가 용이함을 뜻하며 PEI800-K이 회수 및 재사용 공정에서 유도용액으로서 장점을 갖추었음을 나타낸다.

Reference

1. C. J. Vörösmarty, P. Green, J. Salisbury, and R. B. Lammers, "Global water resources: Vulnerability from climate change and population growth", *Science*, **289**, 284 (2000).
2. T. Mohammadi and A. Kaviani, "Water shortage and seawater desalination by electrodialysis", *Desalination*, **158**, 267 (2003).
3. D. Pimentel, B. Berger, D. Filiberto, M. Newton, B. Wolfe, E. Karabinakis, S. Clark, E. Poon, E. Abbett, and S. Nandagopal, "Water resources: Agricultural and environmental issues", *BioScience*, **54**, 909 (2004).
4. M. Elimelech and W. A. Phillip, "The future of seawater desalination: Energy, technology and the environment", *Science*, **333**, 712 (2011).
5. L. F. Greenlee, D. F. Lwaler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges", *Water Res.*, **43**, 2317 (2008).

6. I. C. Karagiannis and P. G. Soldatos, "Water desalination cost literature: Review and assessment", *Desalination*, **223**, 448 (2008).
7. T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.*, **281**, 70 (2006).
8. 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).
9. B.-M. Jung, S.-W. Han, Y.-K. Kim, N. T. P. Nga, H.-G. Park, and Y.-N. Kwon, "Conditions for ideal draw solutes and current research trends in the draw solutes for forward osmosis process", *Membr. J.*, **25**, 132 (2015).
10. N. Kim and B. Jung, "Preparation of forward osmosis membranes with low internal concentration polarization", *Membr. J.*, **24**, 453 (2014).
11. 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).
12. N. Jeong, S. G. Kim, and H. W. Lee, "Evaluating the performance of draw solution in forward osmosis desalination using fertilizer as draw solution", *Membr. J.*, **24**, 400 (2014).
13. S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, and D. Mulcahy, "Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges", *J. Membr. Sci.*, **396**, 1 (2012).
14. Q. Ge, M. Ling, and T. S. Chung, "Draw solutions for forward osmosis process: Developments, challenges, and prospects for the future", *J. Membr. Sci.*, **442**, 225 (2013).
15. D. Zhao, S. Chen, Q. Zhao, and X. Lu, "A dendrimer-based forward osmosis draw solute for seawater desalination", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 16170 (2014).
16. Q. W. Long, G. X. Qi, and Y. Wang, "Synthesis and application of ethylenediamine tetrapropionic salt as a novel draw solute for forward osmosis application", *AIChE Journal.*, **61**, 1309 (2015).
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. A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes", *Desalination*, **239**, 10 (2009).
19. 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).
20. R. Kumar, S. Al-Haddad, M. Al-Rughaib, and M. Salman, "Evaluation of hydrolyzed poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) as a polyelectrolyte draw solution for forward osmosis desalination", *Desalination*, **394**, 148 (2016).
21. M. K. Cho, S. H. Lee, D. Y. Lee, D. P. Chen, I. C. Kim, and M. S. Diallo, "Osmotically driven membrane process: exploring the potential of branched polyethyleneimine as draw solute using porous FO membranes with NF separation layers", *J. Membr. Sci.*, **511**, 278 (2016).
22. J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, **174**, 1 (2005).
23. Y. Cai and X. Hu, "A critical review on draw solutes development for forward osmosis", *Desalination*, **391**, 16 (2016).
24. Q. Long and Y. Wang, "Novel carboxyethyl amine sodium salts as draw solutes with superior forward osmosis performance", *AIChE Journal.*, **62**, 1226 (2016).
25. S. Y. Park, H. W. Ahn, J. W. Chung, and S. Y. Kwak, "Magnetic core-hydrophilic shell nanosphere as stability enhanced draw solute for forward osmosis (FO) application", *Desalination*, **397**, 22 (2016).
26. Q. Ge, J. Su, G. L. Amy, and T. S. Chung,

- “Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis process”, *Water Res.*, **46**, 1318 (2012).
27. J. Wei, Z. W. Low, R. Qu, G. P. Simon, and H. Wang, “Hydrogel-polyurethane interpenetrating network material as an advanced draw agent for forward osmosis process”, *Water Res.*, **96**, 292 (2016).
28. R. Ou, H. Zhang, G. P. Simon, and H. Wang, “Microfiber-polymer hydrogel monolith as forward osmosis draw agent”, *J. Membr. Sci.*, **510**, 426 (2016).
29. B.-M. Jun, T. P. Nga Nguyen, S.-H. Ahn, I.-C. Kim, and Y. -N. Kwon, “The application of polyethyleneimine draw solution in a combined forward osmosis/nanofiltration system”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42198 (2015).
30. 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).
31. J. Feher, “Quantitative human physiology (second edition)”, pp. 182-198, Academic press, United states of america (2017).
32. A. Yokozeki, “Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications”, *Appl. Energy.*, **83**, 15 (2006).
33. 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).
34. A. A. Alturki, J. A. McDonald, S. J. Khan, W. E. Price, L. D. Nghiem, and M. Elimelech, “Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process”, *Sep. Purif. Technol.*, **103**, 258 (2013).