

수처리장에서의 염소살균처리가 폴리아마이드 분리막에 미치는 영향

전 병 문·윤 은 태·한 상 우·누 엔 티 팡 나·박 형 규·권 영 남[†]

울산과학기술대학교 도시환경공학부
(2014년 3월 24일 접수, 2014년 4월 25일 수정, 2014년 4월 29일 채택)

Chlorine Disinfection in Water Treatment Plants and its Effects on Polyamide Membrane

Byung-Moon Jun, Eun-Tae Yun, Sang-Woo Han, Nguyen Thi Phuong Nga, Hyung-Gyu Park, Young-Nam Kwon[†]

School of Urban & Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan
689-798, Republic of Korea

(Received March 24, 2014, Revised April 25, 2014, Accepted April 29, 2014)

요 약: 인구의 증가와 산업의 발전으로 물에 대한 수요가 점차 증가하고 있는 상황에서 안전하고 지속가능한 수자원을 확보하기 위한 방법으로 분리막을 이용한 수처리가 널리 사용되고 있다. 수처리장에서 가장 널리 사용되고 있는 분리막 중 하나인 폴리아마이드 분리막은 분리막 공정 전 단계에서 수행되는 염소살균 처리 후에 잔류하는 염소에 의해 화학적/구조적으로 영향을 받고 성능이 변화하는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 pH에 따라 수중에 용해되는 염소의 종변화 및 염소에 노출시 폴리아마이드 분리막의 표면 성질 변화와 성능변화의 원리를 다루었다.

Abstract: Demand for water is increasing due to rapid population growth and increased industrial activities. Membrane technologies have attracted most attention as a promising advanced technology for the supply of sustainable water resources. Chemical and structural properties of polyamide membranes, one of the most widely used membranes in water treatment plant, has been reported to be affected by residual chlorine dissolved in water after chlorine disinfection. This paper focuses on the chlorine speciation at various solution pHs and change of surface properties/performance of polyamide membranes due to the chlorine exposure.

Keywords: polyamide, membrane, chlorine, mechanism

1. 서 론

지구상에 존재하는 물은 1.4×10^{18} 여 톤이나 되지만, 이 중 97%는 염(salt)을 상당수 포함하고 있는 바닷물의 형태로 존재하며, 나머지 3%의 담수 또한 그중 69%는 만년설과 빙하의 형태로 나머지 30%는 지하수의 형태로 존재하기에 사람들이 음용수로 활용하는데에는 한계가 있다[1]. 사람들이 접근가능한 지표수는 지구상에 존재하는 전체 물의 0.01%도 되지 않는 상황에서 사람은 생존을 위해서는 매일 일정량의 물을 사용하여야 한다.

1900년 이전에는 음용수의 소독과정이 없어, 인류의 오래된 재앙인 이질, 콜레라, 장티푸스 등과 같은 수인성 전염병으로 많은 사람들이 감염되어 고통을 받아왔다. 그러던 차에 염소가 강력한 살균력을 가지고 있어, 대부분의 병원성 세균을 빠르게 사멸시킬 수 있으며 물에도 쉽게 녹아 잔류하는 특징을 가지고 있는 것이 밝혀졌다. 1900년대에 들어서면서는 도시지역을 중심으로 식수를 염소로 소독하는 기술이 도입되어 많은 사람들의 생명을 앗아간 수인성 전염병균들이 효과적으로 제거되고 안전한 음용수가 공급되기 시작하였다. 1920년대에도 미국에서만 수천 명이 장티푸스로 목숨을 잃었으나, 염소처리된 음용수가 널리 보급되자 1950년 무렵에는 이 병에 걸리는 사람을 찾아보기가 어려워졌다

[†]교신저자(e-mail: kwonyn@unist.ac.kr)

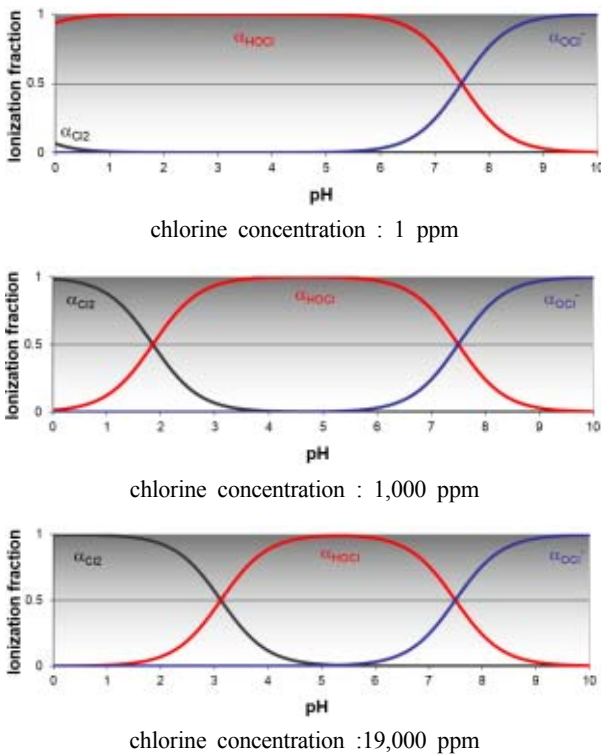


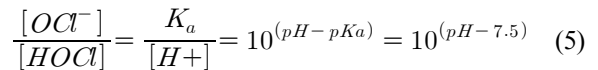
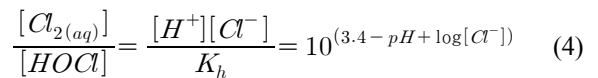
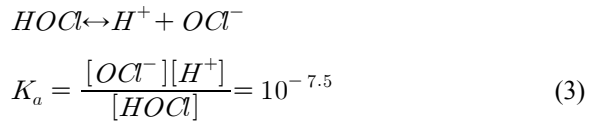
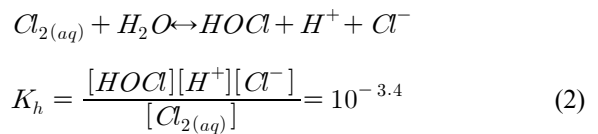
Fig. 1. Chlorine speciation at various pH values and chloride ion concentrations of aqueous solution.

[2]. 이렇게 수처리에서의 염소살균은 공중위생에서 어떤 다른 기술보다도 더 많은 사람들의 목숨을 구해왔다. 최근 들어 산업의 발전과 인구의 증가로 인해 수자원은 오염되어 가고 있는 반면, 안전하고 지속적인 음용수의 요구가 증가하게 되면서 분리막을 이용한 수처리 공정이 많은 관심을 받고 있으며 실제 수처리장에서 본격적으로 사용되기 시작하고 있다. 안전한 음용수를 만들기 위해 염소살균을 하게 되면 살균 공정 이후에 원수에 잔존하는 염소가 수처리장에서 가장 널리 사용되고 있는 분리막 중 하나인 폴리아마이드 분리막에 물리화학적으로 영향을 미쳐 분리막 성능을 저하시키는 것으로 보고되고 있다. 이에 수처리장에서 가장 널리 사용되는 살균 전처리인 염소처리가 분리막으로 가장 널리 사용되는 폴리아마이드 분리막에 미치는 영향을 여러 논문 내용들을 바탕으로 정리하였다.

2. 염소 종분리(Chlorine speciation)

수처리장에서 가장 널리 사용되고 있는 살균 방법은 원수에 염소기체($Cl_{2(g)}$)를 공급하는 방식이다. 물에 염

소기체를 노출시키면, 헨리의 법칙에 따라 일정량의 염소기체는 물에 녹아 수용액상태의 염소($Cl_{2(aq)}$)가 되며 (반응식 1), 이 후 물과의 화학반응에 의해 수용액상태의 염소 일부는 해리되어 수소이온(H^+), 염소이온(Cl^-), 그리고 차아염소산($HOCl$)으로 전환된다(반응식 2). 또한 차아염소산 역시 물속에서 차아염소산 이온(OCl^-)과 수소이온으로 해리가 된다(반응식 3).



이렇게 수용액에 염소기체를 녹이면, 용액의 pH와 염소이온농도에 따라 염소가 그 형태를 바꾸게 되는데, 수용액상의 염소농도가 1 ppm, 1,000 ppm, 19,000 ppm (해수 중의 염소농도)일 때의 각 염소종의 분포를 그려보면 Fig. 1과 같게 된다. 용존 염소와 차아염소산의 분포는 수용액에 존재하는 염소이온 농도와 pH에 따라 결정되고(반응식 4), 차아염소산과 차아염소산 이온의 분포는 수용액의 pH에 의해서만 결정되는 것을 알 수 있다(반응식 5). 각 염소종들의 살균력은 용존염소가 가장 크며, 차아염소산이 그 다음, 그리고 차아염소산 이온이 가장 약하다고 알려져 있다. Fig. 1에서 보여지듯이 자연수의 pH에서는 거의 모든 염소가 차아염소산과 차아염소산 이온의 형태로 존재하고 있으며, 차

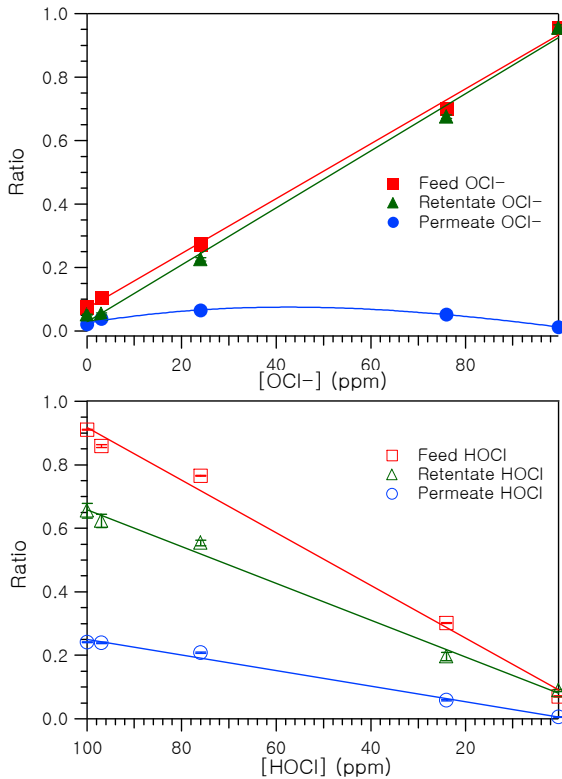


Fig. 2. Permeability of hypochlorous acid and hypochlorite[4].

아염소산의 살균력은 대장균을 사멸시키는 경우에 차아염소산 이온과 비교하여 대략 80~100배 정도 살균력이 큰 것으로 알려져 있다. 이같이 수용액의 수질화에 따른 종변화 원리를 이용하게 되면, 수용액에 일정량의 염소를 녹인 후 pH 조절만으로도 살균력을 크게 증가시킬 수 있게 된다.

3. 생물막 오염(Membrane biofouling)

원수 속에 미생물이 활성을 가진 상태로 분리막 공정으로 넘어오게 되면 분리막 표면에 생물막오염(biofouling) 문제를 유발한다. 그 과정을 살펴보면, 먼저 분리막 공정에서는 순수한 물만 분리막에 의해 투과되고 원수 내 포함된 각종 유기물들은 분리막에 의해 배제되어 분리막 표면에 쌓이면서 conditioning 필름을 형성하게 된다. 그 위에 미생물들이 가역 반응을 통해 일차적으로 부착한 후, 각종 유기물들을 양분삼아 자라면서 체외분비물질(extracellular polymeric substance)을 분비하게 된다. 그 이후 미생물들은 기하급수적으로 증식하여 생물막(biofilm)을 만들게 되고, 생물막이 일정크기 이상

으로 자라게 되면 원수의 흐름에 의해 생물막 일부가 분리되어 나가 새로운 장소에서 미생물을 번식시키면서 분리막 전체에 생물막을 형성시키고 분리막의 성능을 떨어뜨리게 된다. 이때 미생물들에 의해 발생하는 분리막의 성능 감소는 미생물 입자로서의 막오염보다는 미생물들이 분비하는 체외분비물질에 의한 문제가 훨씬 더 심각한데, 이는 체외분비물질이 점착성이 강해 세정공정에서도 잘 제거되지 않고 미생물들의 보호 공간으로 작용하기 때문이다. 분리막 공정 전 단계에서 염소살균을 하게 되면 미생물들의 활성을 떨어뜨려 미생물이 분비하는 체외분비물질을 원천적으로 차단할 수 있게 되며, 이러한 이유로 수처리공정에서는 살균력을 극대화하기 위한 처리 조건 및 운전 조건의 최적화가 필요하게 된다. 최근에는 생물막 오염을 유발하는 미생물을 제어하기 위해 포식 미생물을 활용하여 체외분비물질을 분비하는 미생물들의 증식을 제어하고 생물막오염을 제어하는 연구도 진행되고 있다[3].

이처럼 살균력이 뛰어난 염소는 수용액 상의 미생물들의 활성을 떨어뜨려 후단의 분리막 공정에서 생물막오염(biofouling) 문제를 줄여주게 되며 전체 시스템의 운전비용을 절감시키지만, 염소는 분리막 표면에 화학적 물리적으로 손상을 입혀 분리막의 성능을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

4. 염소종의 분리막 투과도(Permeability of chlorine species)

자연상태 지표수의 pH에서는 염소의 대부분이 차아염소산과 차아염소산 이온의 형태로 존재하고 있다. 이때 폴리아마이드 분리막을 투과하는 염소종의 거동은 Fig. 2와 같다[4]. 원수 내 염소의 농도를 100 ppm으로 고정하고 수용액의 pH를 조절하면 염소를 차아염소산과 차아염소산 이온으로 분리할 수 있게 되는데, 이때 원수 내에 존재하는 차아염소산 및 차아염소산 이온이 분리막 처리 후 투과수와 농축수에 남아있게 되는 각종들의 농도를 측정하는 것이다. 차아염소산 이온의 경우는 원수 내의 농도 변화에도 불과하고 투과수에는 검출되는 차아염소산 이온의 농도 변화가 거의 없는 것을 알 수 있는 반면, 차아염소산의 경우 원수에 포함된 농도에 비례하여 투과수에서 검출되는 차아염소산의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 차아염소산 이온에 비

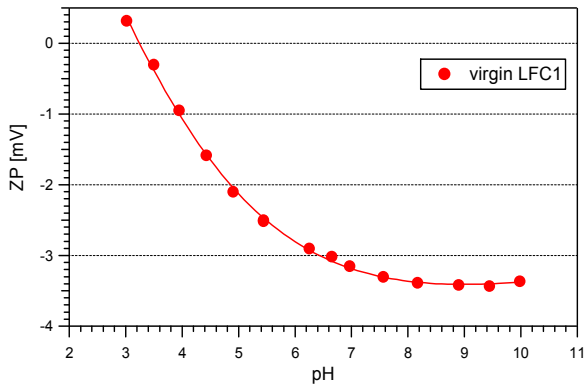


Fig. 3. Zeta potential of LFC1 polyamide membrane[5].

교하여 훨씬 더 큰 살균력을 갖는 차아염소산은 분리막 운전시 분리막을 투과하여 나가면서 분리막 내부에까지 영향을 미치게 되는 반면, 차아염소산 이온은 원수의 대부분이 분리막 공정에 의해서 분리막을 투과하지 못하고 원수에 남아있게 되면서 분리막에 미치는 영향이 차아염소산에 비교하여 떨어지게 된다.

이같이 차아염소산에 비교하여 차아염소산 이온이 분리막을 잘 투과하지 못하고 배제되는 이유는 분리막과 차아염소산 이온의 정전기적 반발력에 기인한다. 분리막은 계면합성 후 미반응하고 남은 amine (-NH)기와 acyl chloride의 산화에 의해 생성된 카복실기(-COOH)에 의해 pH 낮아수록 양전하를 띠게 되고 pH 높아수록 음전하를 띠게 된다. Fig. 3은 막오염에 내구성이 있는 분리막으로 상용화되고 있는 Hydranautics 사의 LFC1 폴리아마이드 분리막의 pH에 따른 제타 전위를 보여주고 있다[5]. LFC1 분리막은 일반 분리막과 비교하여 내오염성 표면 처리 되어 있어 표면 전하를 상대적으로 적게 가지는 것으로 알려져 있지만, 이 분리막 또한 pH에 증가에 따라 음의 제타전위가 커지는 것을 알 수 있다[6]. 폴리아마이드 분리막은 대략 pH 3~4 부근에서 중성을 띠게 되는데, 자연수의 pH에서는 분리막의 표면이 음전하를 띠게 되고 또한 음전하를 띠는 차아염소산 이온과의 정전기적 반발력때문에 원수 중의 염소가 분리막 표면에 접근이 어려워져 원수에 남겨지게 되는 것이다. 반면 차아염소산은 전하를 띠지 않는 화합물로서 원수에 존재하는 농도에 비례하여 분리막을 투과하여 투과수에 모여들게 된다.

5. 염소와 폴리아마이드와의 반응 메커니즘

폴리아마이드 분리막은 수용액 상에 녹아있는 dia-

mine과 유기용매상의 acyl chloride가 다공성 지지층 위에 계면중합되어 만들어진다. 따라서 폴리아마이드 고분자는 방향족 고리와 아마이드 관능기(-CONH-)로 이루어져 있으며, 미반응된 diamine과 산화된 acyl chloride의 형태인 카복실산에 의해 용액의 pH 조건에 따라 상이한 표면 전하를 가지게 된다. 이때, 폴리아마이드 분리막이 염소가 포함되어 있는 용액에 노출이 되면 염소와 반응하여 N-chlorination이나 Ring-chlorination에 의해 폴리아마이드의 고분자변형(polymer deformation)이나 고분자 분해(cleavage)가 일어나는 것으로 알려져 있다.

N-chlorination은 염소가 폴리아마이드의 secondary amide와 반응하여 일어난다. 염소분자는 Cl 원소 두개가 결합하여 하나의 Cl₂ 분자를 이루고 있으며, 분자 자체는 전하를 띠지 않는다. 염소분자 내 전자 분포를 일정 시간 동안 평균적으로 본다면 전자 분포가 일정하게 균일하지만, 특정 시간에서의 순간적인 전자 분포는 균일하지 않다. 즉, 원자핵 주위를 돌고 있는 음전하 전자들이 순간적으로 한쪽으로 몰리게 되면 전자가 몰린 염소는 부분적으로 음전하를 띠게 되는 반면 나머지 하나의 염소는 부분적으로 양전하를 띠게 된다. 이때 부분적으로 양전하를 가지게 되는 염소는 폴리아마이드 분리막의 비공유전자쌍을 갖는 질소(N) 또는 산소(O)를 공격한 후 빠르게 재배열을 하고 Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 N-chloramide을 형성하게 된다[7-9].

염소에 의한 폴리아마이드 분리막의 Ring-chlorination은 염소가 방향족 고리에 바로 결합하는 직접경로와 N-chlorination 이후 Orton 재배열을 통해 방향족 고리에 염소가 결합되는 간접경로에 의한 반응이 제시되어 왔다. 직접반응은 방향족 고리에 친전자성 치환반응(electrophilic substitution)에 의해 염소가 결합하는 것으로 Glater와 Zachariah[10]가 제안하였다(Fig. 5). 이때 염소는 카보닐과 연결된 고리보다는 아민과 연결된 고리의 para 위치에 우선적으로 반응하게 되는데, 이는 아민기가 방향족 고리의 친전자성 치환반응을 활성화시키는 그룹이기 때문이다[11,12]. 이러한 현상을 이용하여 폴리아마이드 표면에 친수성 물질을 도포한 후 염소와 방향족 고리가 직접 반응하는 횟수를 줄여 분리막에 내염소성을 부여하는 방법이 제시되기도 하였다[13].

Orton 재배열에 의한 반응은 Orton과 Jones[14]가 1909년 제안한 반응으로, 염소가 아마이드의 N과 결합하여 N-chloramide를 생성시킨 후, N-chloramide가 산성조건하에서 다시 아마이드와 염소원소로 전환되고 전

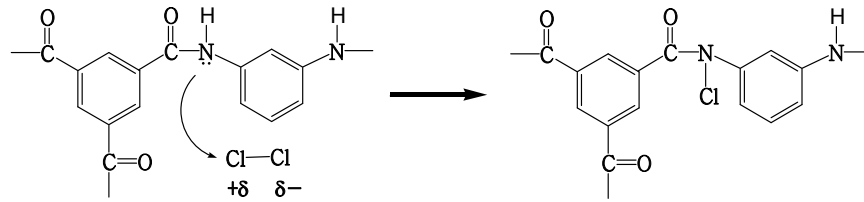


Fig. 4. Mechanism of N-chlorination.

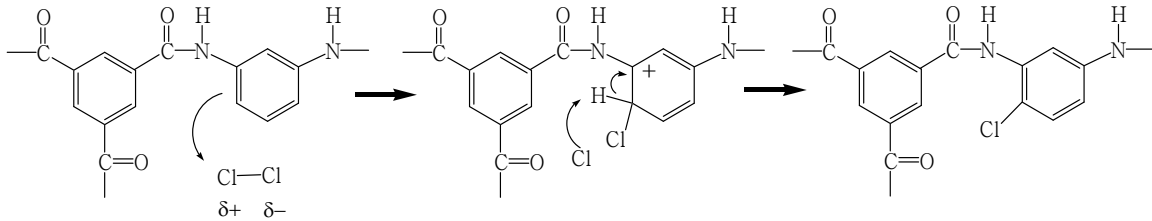


Fig. 5. Mechanism of direct aromatic chlorination by electrophilic substitution[11].

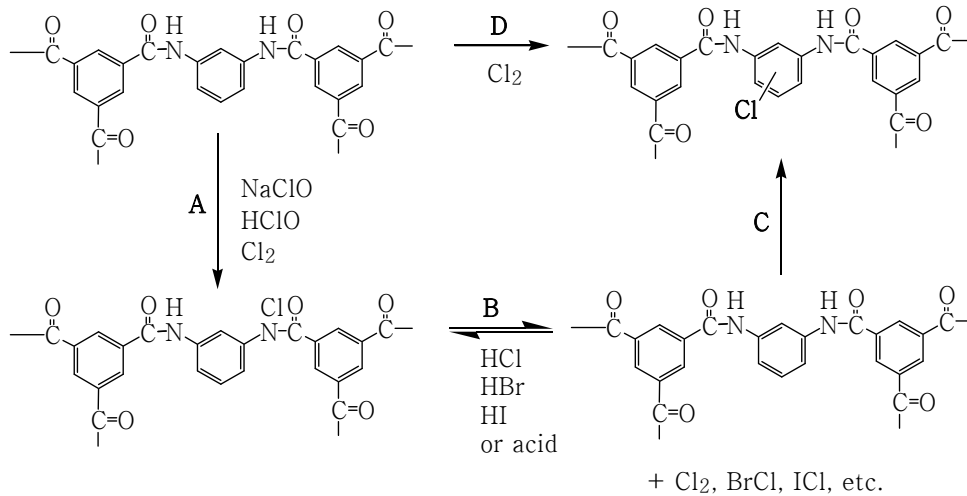


Fig. 6. Mechanisms of chlorine substitution on crosslinked aromatic polyamide membrane : (A) N-chlorination; (B) and (C) ring chlorination by Orton rearrangement; (D) direct ring chlorination by electrophilic substitution[9,12,14].

환된 염소원소가 방향족 고리와 반응하게 된다(Fig. 6). 이때 N-chloramide는 방향족 고리의 염소화에 꼭 필요한 중간 생성물로서, N-chloramide와 아마이드/염소원소의 전환은 가역반응이며 반응속도는 산촉매에 의해 결정된다. -NH기가 있는 secondary amide는 염소와 반응이 쉽게 이루어지는 반면, -NH기가 없는 tertiary amide의 경우 염소와의 반응이 상대적으로 거의 보이지 않는 것으로 미루어 폴리아마이드와 염소의 반응은 분자내 -NH기의 존재가 결정적인 요인인 것으로 보인다[15]. 이에 내염소성 분리막 개발에 secondary amide가 존재하지 않도록 분리막을 폴리이미드 형태로 만들어 내염소성을 향상시키는 방법이 제시되기도 하였다[16].

아마이드나 방향족 고리는 염소와 반응에 의해 아마이드 결합이 깨어지면서 해중합이 되기도 하는 것으로 알려져 있다(Fig. 7). Koo[17] 등은 산화에 의한 분해를 Avlonitis[18]는 염기성 조건에서의 Hoffmann 분해를 제안하였다[19,20].

6. 폴리아마이드 분리막의 염소화가 폴리아마이드 수소결합에 미치는 영향(Effect of chlorination on the hydrogen bonding behavior)

폴리아마이드 분리막이 염소가 들어 있는 용액에 노출되면 염소는 분리막에 화학적으로 결합하게 된다.

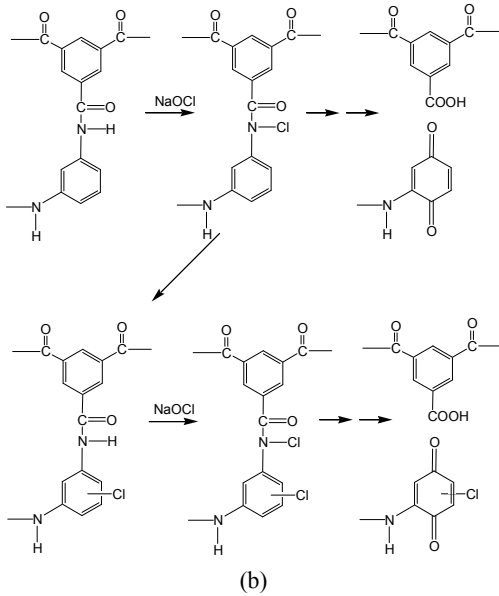
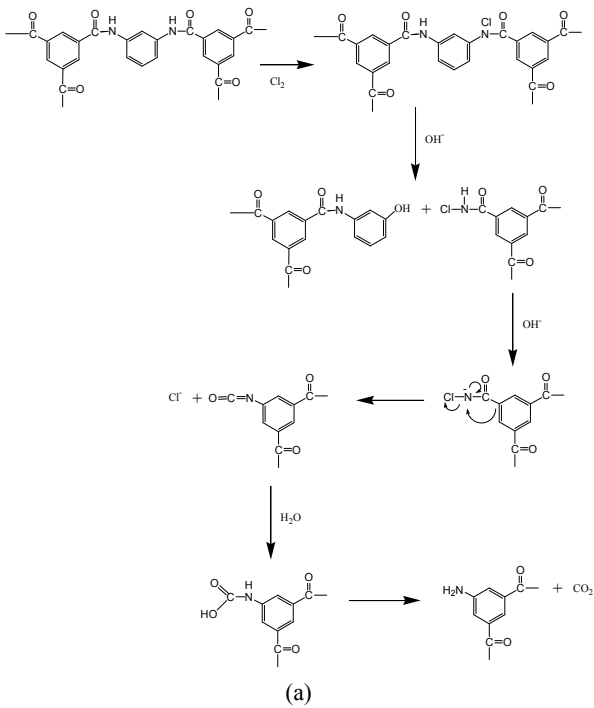


Fig. 7. Mechanism of (a) Hoffmann degradation and (b) oxidative chain cleavage[17-20].

Fig. 8은 분리막 시장에서 상용화되고 Hydranautics사의 폴리아마이드 LFC1 분리막을 염소에 노출시키기 전후의 표면에 존재하는 원소의 종류를 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)로 분석하여 확인할 수 있다. 염소 처리 전 분리막은 탄소, 질소, 산소, 그리고 XPS로 검출이 되지 않는 유일한 원소인 수

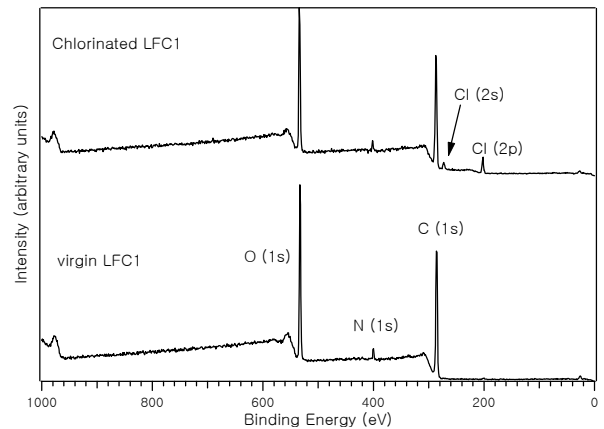


Fig. 8. XPS spectrum of LFC1 polyamide membrane before and after chlorination[5].

소로 이루어져 있는 것을 알 수 있지만, 염소 노출 후 분리막 표면에는 새로운 염소원소가 추가적으로 검출되는 것을 확인할 수 있다. 이는 염소가 폴리아마이드 분리막에 화학적으로 결합한 것을 보여준다.

이때 결합되는 염소의 양은 용액 속에 존재하는 염소의 양과 노출시간, 그리고 수용액의 pH에 의해서 결정된다. Fig. 9에서 용액 속 염소의 농도가 증가할수록 분리막에 결합한 염소의 양이 증가하는 것을 알 수 있으며, 낮은 pH 수용액에서 상대적으로 더 많은 염소가 결합하는 것을 알 수 있다. 염소의 농도를 고정시킨 후 수용액의 pH를 조절하였을 때, 수용액의 pH에 따라 결합하는 염소의 양 변화를 확연히 확인할 수 있다. 이러한 현상은 pH에 따라 변화하는 분리막 표면의 제타전위와 용액 내에서 염소종변화에 의한 것으로 보여진다. 폴리아마이드 분리막은 활성층에 계면 중합 후 남아 있는 아민기와 산화된 카복실기가 존재하며 pH에 따라 이들 관능기들이 수소와 결합하거나 수소가 떨어지는 형태를 가지게 되고 그 결과 낮은 pH에서는 양전하를 가지는 반면 높은 pH에서는 음전하를 가지게 된다. 이때 염소 또한 용액의 pH에 따라 종변화를 일으키게 되며 앞서 설명한 것과 같이 높은 pH에서는 차아염소산 이온 형태가 주된 종으로 존재하게 된다. 즉, pH가 증가할수록 분리막 표면은 더욱 음전하를 띠게 되고 염소 역시 음전하를 띠는 차아염소산 이온형태로 존재하게 되어 높은 pH에서 분리막 표면과 차아염소산 이온의 정전기적인 반발력에 의해 염소가 분리막 표면에 접근하기가 힘들어 지며, 그 결과 적은 양의 염소가 결합하게 된다. 또한 폴리아마이드 분리막의 표면에 결합하는 염

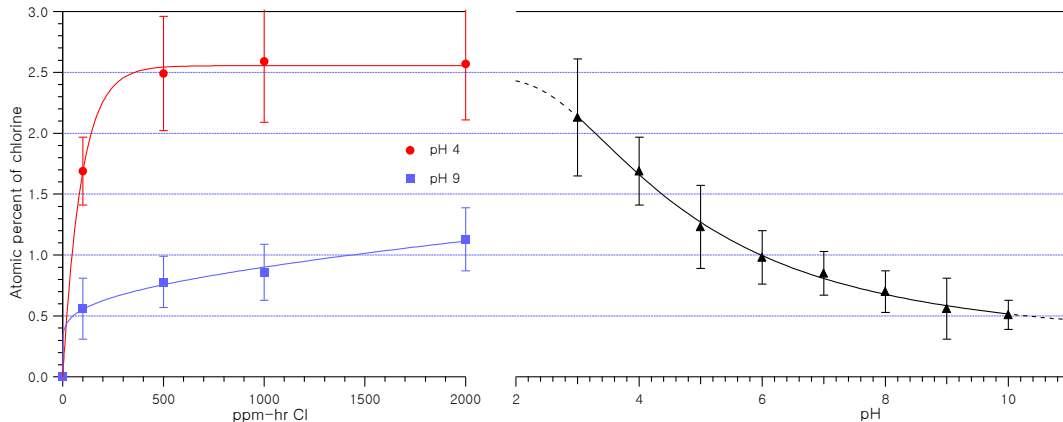


Fig. 9. Atomic percent of chlorine at the LFC1 membrane after exposure to various pH of solution[5].

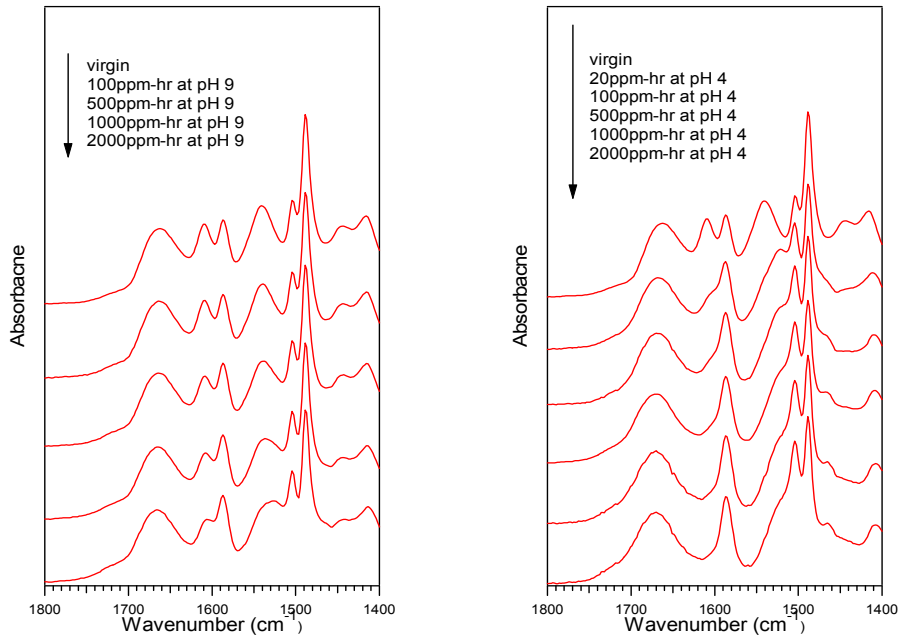


Fig. 10. FTIR spectrum of LFC1 polyamide membrane chlorinated at pH 4 and pH 9[23].

소의 양은 폴리아마이드 분리막의 종류에 따라 크게 두 그룹으로 나눌 수 있는데, 일반적인 폴리아마이드 분리막은 대략 10% 내외의 염소가 결합하는 반면 내오염성이라고 알려지는 폴리아마이드 분리막의 경우는 대략 2-3%의 염소가 결합한 것을 알 수 있다[21]. 폴리아마이드 분리막에 존재하는 아마이드-질소 함량에 비례하는데, 이는 내오염성 분리막의 경우 표면층이 친수성을 띠는 또 다른 물질로 코팅되어 있어 염소와 결합하는 질소의 함량이 낮아졌기 때문이다[22].

결합한 염소는 폴리아마이드 분리막의 아마이드 결합사이에 존재하는 수소 결합을 끊어 놓게 되며, 이는

분리막의 ATR-FTIR 분석을 통해 확인할 수 있다. Fig. 10은 폴리아마이드 분리막을 다양한 염소농도를 갖는 pH 4와 pH 9 수용액에 노출 시킨후 FTIR 스펙트럼 변화를 보여주고 있다[23]. pH 9에서 1663 cm⁻¹ 피크의 주파수는 노출되는 용액 내 염소 농도가 증가할수록 높은 주파수 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있으며, 1543 cm⁻¹ 피크는 염소 농도 증가에 따라 피크강도가 점차 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이러한 변화는 pH 9에서 보다 pH 4에서 확연히 그 차이를 알 수 있다. 1663 cm⁻¹ 피크는 C = O stretching, C-N stretching, 그리고 C-C-N deformation 진동에 의해 발현되는 피크인데, 이

Table 1. Atomic percent of polyamide membranes[21]

	O (%)	N (%)	C (%)	Cl (%)
LFC1	29.95 ± 0.77	2.7 ± 0.57	64.87 ± 0.9	2.57 ± 0.46
BW30	30.55 ± 0.79	2.25 ± 1.05	64.63 ± 1.07	2.57 ± 0.75
LE	16.01 ± 1.19	10.03 ± 0.64	62.99 ± 1.35	10.98 ± 0.26
XLE	15.46 ± 0.46	10.23 ± 0.49	63.51 ± 1.11	10.80 ± 0.39
NF90	15.61 ± 0.83	10.08 ± 0.58	63.71 ± 0.78	10.59 ± 0.33

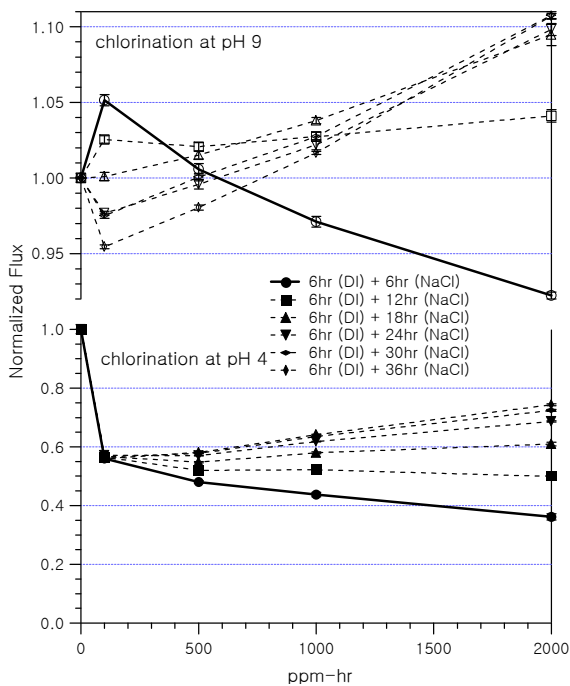


Fig. 11. Normalized flux of LFC1 membrane chlorinated at pH 4 and pH 9[24].

중 C = O stretching이 피크 발현에 가장 큰 부분을 차지하기 때문에 amide I band라고 한다. 또한 1543 cm⁻¹ 피크는 -CO-NH- 그룹의 N-H in-plane bending과 N-H bending에 의해 발현되는 피크로 amide II band라고 한다. 폴리아마이드 분리막 내 -C = O 그룹과 -NH 그룹은 평상시에 수소결합을 하고 있는데, 이때 C와 H 사이에 놓이게 되는 O은 C와 H 사이에 양쪽으로 스프링이 결합된 듯 묶여 있는 상황이 되며 이때 C = O의 움직임은 느려지게 되고 낮은 주파수에서 그 진동이 관찰된다. 하지만 -NH의 H가 Cl로 취환되면서 -C = O와 -NCl 사이의 수소결합이 없어지면 C = O의 결합은 단

순한 이중 결합으로 돌아와 빠르게 진동하면서 주파수가 높아지게 된다. 이러한 주파수의 증가로 염소처리 후 수소결합의 감소를 확인할 수 있다. 또한 -NH의 bending에 의해 보여지는 1543 cm⁻¹ 피크 또한 염소처리 후 -NH 그룹의 감소를 그 피크 세기의 감소로 확인할 수 있으며 이렇게 감소한 -NH는 분리막 내 수소결합의 감소를 의미한다. 즉, 낮은 pH에서 더 많은 염소가 화학적으로 결합하는 것을 XPS 분석을 통해 확인할 수 있었고, 이렇게 낮은 pH에서 더 많이 결합하게 되는 염소로 인해 더욱 많은 분리막 내 수소결합이 깨어지게 되는 것은 FTIR을 통해 알 수 있다. 이렇게 깨어진 수소결합으로 인해 폴리아마이드 분리막의 성능은 점차 변화하게 된다.

7. 폴리아마이드 수소결합 거동 변화가 분리막 성능변화에 미치는 영향(Effect of chlorination on membrane performance)

Fig. 11은 pH 4와 pH 9에서 염소를 포함한 용액에 폴리아마이드를 노출시킨 후, 염소처리전의 성능과 비교한 표준화된 물투과도(normalized flux)를 보여주고 있다. 표준화된 물투과도는 염소노출 이전의 분리막의 물투과도에 대한 염소처리 이후 분리막의 물투과도의 비로 계산하였다. pH 4에서는 적은 양의 염소에 노출된 후에도 분리막 물투과도의 성능이 급격히 저하된 것을 그리고 염소의 농도가 점차 증가할수록 성능은 조금씩 더 나빠지는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞선 XPS와 FTIR의 결과에서처럼, 염소 처리후 분리막의 구조를 지탱하고 있던 수소결합이 낮은 pH에서 쉽게 깨어지면서 고분자 체인들이 전체적으로 붕괴되고 이어 물분자

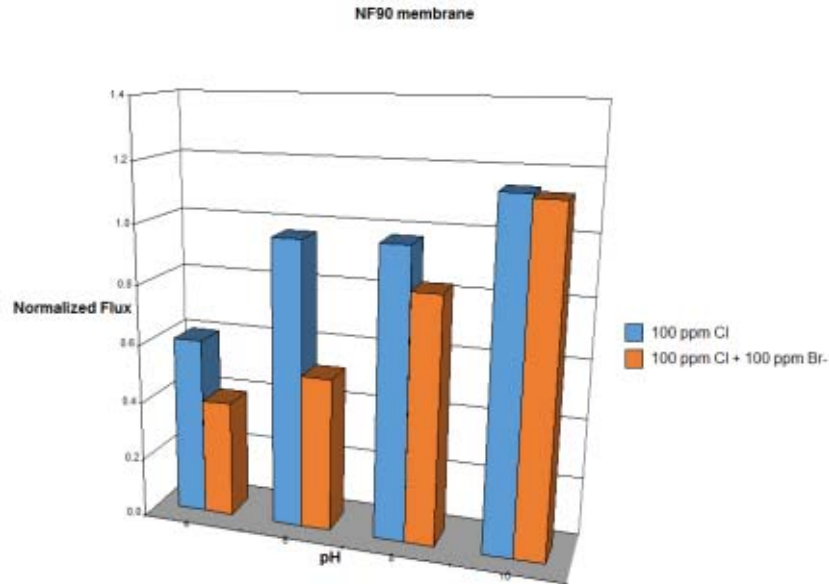


Fig. 12. Normalized flux of NF90 membrane chlorinated in presence of bromide ions[31].

들이 투과될 때 받는 저항이 커졌기 때문이다. 반면, pH 9에 노출시킨 경우는, 적은 양의 염소가 포함된 용액에 노출시 분리막의 성능은 오히려 염소 처리 전보다 성능이 올랐다가 염소농도의 증가와 함께 성능이 점차 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 높은 pH의 경우, 적은 양에서의 염소노출은 분리막의 고분자 구조를 전체적으로 유지되면서 일부 지역에서 수소 결합을 깨게 되고, 그 결과 물 분자들이 그쪽으로 쉽게 투과되어 물투과도가 증가했기 때문이다. 또한 높은 pH에서는 음전하를 띠는 고분자 체인들 간의 정전기적 반발력에 의해 고분자 체인들이 swelling을 일으키는데, 염소 노출 후 체인들 간에 결합인 수소결합 감소로 인해 더욱 swelling이 많이 발생할 수 있게 된다. 높은 pH의 경우에서도 염소의 양이 증가하면 낮은 pH에서와 마찬가지로 전체적인 고분자들의 붕괴가 진행되면서 성능이 저하하는 것을 알 수 있다.

염소 노출 후 염소가 포함되지 아니한 원수를 지속적으로 투과시키면, 낮은 pH에서 염소 노출된 경우에는 염소의 농도가 높았던 경우 물투과도가 지속적으로 증가했던 반면 낮은 염소 농도에 노출되었던 경우엔 투과도 변화가 적었다. 이는 낮은 pH에서는 염소의 농도가 높아질수록 더욱 더 많은 수소 결합이 끊어지고 물 투과시 빨리 고분자 체인들이 붕괴되어 물 투과도가 감소했지만, 수소 결합이 끊어진 고분자 체인의 경우 체인

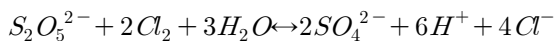
회전도나 체인 자유도가 염소 노출 후에 높아졌기 때문에 쉽게 고분자들이 재배열을 통해 안정한 구조를 찾아가면서 물투과도를 조금씩 상승시켰다. 반면, 높은 pH에서 염소에 노출된 경우, 높은 염소농도하에 처리된 분리막은 시간이 지날수록 물 투과도가 점차 상승하였는데, 이는 낮은 pH에서와 같은 이유에서이다. 반면 높은 pH에서 낮은 염소 농도 하에 노출된 분리막의 경우는 체인이 전체적으로 형태를 유지한 채 일부지역에서 수소결합이 깨어져 초기 물 투과도는 증가하였으나, 지속적으로 원수가 투과되면서 수소결합이 깨어진 쪽으로 물분자들이 물리면서 인접한 체인들이 찌그러지면서 물 투과도를 점차 낮춘 것으로 보인다. 이같이 염소가 포함된 용액에 폴리아마이드 분리막을 노출시킨 후, 염소가 포함되지 않는 원수를 지속적으로 투과시켰을 때의 성능 변화는 고분자체인들의 swelling 현상에 의해 초기 물투과도 변화를 유발하는 구조적인 변화를 쉽게 확인할 수 있게 된다. 염소가 포함된 원수를 지속적으로 투과시키면서 보이는 물 투과도는 높은 pH와 낮은 pH 모두 투과도가 감소하지만, 낮은 pH에서의 투과도 감소가 상대적으로 훨씬 크다. 이는 수소결합이 깨어지는 순간 압력에 의해 체인들이 찌그러지고 붕괴되는 현상이 동시에 일어나기 때문에 분리막의 swelling 효과를 확인하기가 힘들기 때문이다[4]. 염소 농도를 고정시키고 용액의 pH를 변화시켜가면서 물투과도의 변

화를 살펴보면 이러한 현상은 보다 더 명확해진다[24]. 결국 염소에 의해 깨어지는 수소결합에 의해 체인들이 붕괴되는 속도와 재배열 하는 속도에 의해 투과도가 결정된다.

살균을 위해 첨가되는 염소는 산화제로써 원수 내에 브롬이온(Br⁻)이 존재하면 브롬이온과 반응하여 브롬이온을 브롬으로 전환시키고 자신은 염소이온으로 전환되는데, 이때의 반응은 상당히 빠르고 자발적인 반응인 것으로 알려져 있다[25,26]. 브롬이온은 지표수에서 대략 1 ppm, 지하수에 0.03-2.2 ppm, 그리고 바닷물에 대략 65 ppm 존재하는데[26-28], 원수 내 포함되어 있는 브롬이온은 분리막 전 처리에 사용되는 염소에 의해 차아브롬산 및 차아브롬산 이온으로 전화되고 이들은 폴리아마이드 분리막에 염소보다 더욱 큰 손상을 주는 것으로 보고되고 있다. 염소에 의한 분리막 손상을 효율적으로 막기 위해서는 브롬이온에 대한 영향도 공정 설계시 고려되어야 할 것이다.

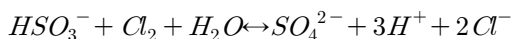
8. 탈염소(Dechlorination)

이처럼, 수처리장에서의 염소살균처리는 폴리아마이드 분리막에 결합하여 수소결합을 차단하고 그 결과 분리막의 성능변화를 가져오게 된다[29]. 따라서 실제 수처리 공정에서는 염소에 의한 폴리아마이드 분리막 손상 문제를 해결하기 위해서 분리막 전 단계에 잔류하는 염소를 제거하는 탈염소공정이 필요하게 된다. 염소는 강한 산화제이기 때문에 염소를 제거하기 위해서 환원제로 알려진 sodium metabisulfite (Na₂S₂O₅)와 sodium bisulfite (2 NaHSO₃)가 널리 사용되는데, 수용액에 염소 1 ppm이 들어있는 경우 이론적으로는 sodium metabisulfite는 1.34 ppm (반응식 6)이 sodium bisulfite는 1.46 ppm (반응식 7)이 필요하게 된다.



$$\frac{1eq Na_2S_2O_5}{1eq Cl_2} = \frac{47.5g}{35.45g} = 1.34$$

(6)



$$\frac{1eq NaHSO_3}{1eq Cl_2} = \frac{52g}{35.45g} = 1.46$$

(7)

하지만, 수용액에는 산소가 일정량 녹아 용존산소의 형태로 존재하고 용존산소 역시 산화제로 사용되는 환원제와 반응하게 된다. 즉, 실제 수용액에 녹아있는 염소의 양보다 많은 양의 환원제를 투여해야 용존산소와 함께 염소를 제거할 수 있게 되며, 실제 수처리장에서 분리막을 이용한 수처리시 염소 1 ppm에 대략 3 ppm 정도는 넣어야 하는 것으로 제안되고 있다[30].

9. 결 론

폴리아마이드 분리막은 1970년대 처음으로 상용화된 이후 꾸준히 그 적용 사례를 증가시켜 지금은 해수담수화를 비롯하여 수처리, 하수처리, 폐수처리 등에서 우수성이 입증되어 광범위한 분야에 사용되고 있다. 이는 분리막이 활성층과 지지층들로 구성된 복합구조 형태를 이루고 있어 물 투과도와 염 배제율을 동시에 높게 가져갈 수 있으며, 또한 소재의 물리적 화학적 안정성이 탁월하기 때문이다. 하지만 폴리아마이드 분리막 역시 분리막의 본질적인 문제인 막오염으로 인한 운전시간에 따른 성능변화를 피할수 없으며, 이를 가장 경제적으로 해결하기 위한 방법은 수처리자에서는 염소살균을 전처리로 사용하는 것이다. 염소살균은 생물막 오염을 저감시켜 분리막 막오염을 저감시키는 공정이지만, 염소는 폴리아마이드 분리막의 표면 성질을 변화시켜 성능변화를 유발한다. 이에 본 논문에서 정리한 염소에 의한 폴리아마이드 분리막의 성능 변화에 대한 체계적인 내용을 기반으로 하면, 폴리아마이드 분리막의 우수한 성능을 가지면서 염소살균 전처리에 내구성이 있는 분리막소재의 개발과 적용이 이루어질 수 있으리라 사료된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 연구비 지원(NRF-2009-0076935)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. Baird and M. Cann, "Environmental chemistry", W.H.Freeman and Company (2008).
2. J. Salzman, "Drinking water", Overlook Hardcover (2012).
3. E.-H. Kim, M. Dwidar, R. J. Mitchell, and Y.-N. Kwon, "Assessing the effects of bacterial predation on membrane biofouling", *Water Res.*, **47**, 6024 (2013).
4. J. E. Gu, B. M. Jun, and Y. N. Kwon, "Effect of chlorination condition and permeability of chlorine species on the chlorination of a polyamide membrane", *Water Res.*, **46**, 5389 (2012).
5. Y. N. Kwon and J. O. Leckie, "Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties", *Journal of Membrane Science*, **283**, 21 (2006).
6. C. Y. Y. Tang, Y. N. Kwon, and J. O. Leckie, "Characterization of humic acid fouled reverse osmosis and nanofiltration membranes by transmission electron microscopy and streaming potential measurements", *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 942 (2007).
7. J. S. Jensen, Y. F. Lam, and G. R. Helz, "Role of amide nitrogen in water chlorination: Proton nmr evidence", *Environmental Science and Technology*, **33**, 3568 (1999).
8. R. Singh, "Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions", *Journal of Membrane Science*, **88**, 285 (1994).
9. J. Zabicky, "The chemistry of amides", Interscience (1970).
10. J. Glater and M. R. Zachariah, "Mechanistic study of halogen interaction with polyamide reverse-osmosis membranes", *ACS Symp Ser.*, **345** (1985).
11. J. E. McMurry, "Organic chemistry", Brooks Cole (2003).
12. C. Ingold, "Structure and mechanism in organic chemistry", Cornell University Press (1953).
13. Y.-N. Kwon, S. Hong, H. Choi, and T. Tak, "Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement", *Journal of Membrane Science*, **415**, 192 (2012).
14. K. J. P. Orton, F. G. Soper, and G. Williams, "The chlorination of anilides. Part iii. N-chlorination and c-chlorination as simultaneous side reactions.", *Journal of the Chemical Society*, **998** (1928).
15. T. Kawaguchi and H. Tamura, "Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis - ii. Preparation of chlorine-resistant polyamide composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3369 (1984).
16. S. Hong, I. C. Kim, T. Tak, and Y. N. Kwon, "Interfacially synthesized chlorine-resistant polyimide thin film composite (tfc) reverse osmosis (ro) membranes", *Desalination*, **309**, 18 (2013).
17. J.-Y. Koo, R. J. Petersen, and J. E. Cadotte, "Esca characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane", *Polymer Preprints Division of Polymer Chemistry American Chemical Society*, **27**, 391 (1986).
18. S. Avlonitis, W. T. Hanbury, and T. Hodgkiess, "Chlorine degradation of aromatic polyamides", *Desalination*, **85**, 321 (1992).
19. N. P. Soice, A. C. Maladono, D. Y. Takigawa, A. D. Norman, W. B. Krantz, and A. R. Greenberg, "Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: Studies of molecular model compounds and selected membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1173 (2003).
20. M. Taniguchi, M. Kurihara, and S. Kimura, "Boron reduction performance of reverse osmosis seawater desalination process", *Journal of Membrane Science*, **183**, 259 (2001).
21. Y. N. Kwon, C. Y. Tang, and J. O. Leckie, "Change of chemical composition and hydrogen bonding behavior due to chlorination of crosslinked polyamide membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2061 (2008).
22. C. Y. Y. Tang, Y. N. Kwon, and J. O. Leckie, "Probing the nano- and micro-scales of reverse os-

- mosis membranes - a comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by xps, tem, atr-ftir, and streaming potential measurements”, *Journal of Membrane Science*, **287**, 146 (2007).
23. Y. N. Kwon and J. O. Leckie, “Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes - ii. Changes in hydrogen bonding behavior and performance”, *Journal of Membrane Science*, **282**, 456 (2006).
 24. Y. N. Kwon, C. Y. Tang, and J. O. Leckie, “Change of membrane performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5895 (2006).
 25. Q. Liu and D. W. Margerum, “Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis”, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1127 (2001).
 26. E. A. Voudrias and M. Reinhard, “Reactivities of hypochlorous and hypobromous acid, chlorine monoxide, hypobromous acidium ion, chlorine, bromine, and bromine chloride in electrophilic aromatic-substitution reactions with p-xylene in water”, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1049 (1988).
 27. J. A. Sweetman and M. S. Simmons, “Production of bromophenols resulting from the chlorination of waters containing bromide ion and phenol”, *Water Res.*, **14**, 287 (1980).
 28. V. L. Snoeyink and D. Jenkins, “Water chemistry”, Wiley (1980).
 29. Y. K. Kim, N. W. Kim, and Y. T. Lee, “A Study on Chlorine Resistance Improvement of Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification”, *Membrane Journal*, **15**, 320 (2005).
 30. R. W. Baker, “Membrane separation systems: Recent developments and future directions”, William Andrew (1991).
 31. Y. N. Kwon, R. Joksimovic, I. C. Kim, and J. O. Leckie, “Effect of bromide on the chlorination of a polyamide membrane”, *Desalination*, **280**, 80 (2011).