

## 산성용액 노출 시 폴리아마이드 분리막의 표면성질 및 투과성능 변화에 관한 총설

이 형 개 · 후엔티탄다오 · 강 우 석 · 권 영 남<sup>†</sup>

울산과학기술원 도시환경공학부

(2020년 9월 10일 접수, 2020년 10월 8일 수정, 2020년 10월 9일 채택)

### Review on Changes in Surface Properties and Performance of Polyamide Membranes when Exposed to Acidic Solutions

Hyung Kae Lee, Huyen Thi Thanh Dao, Wooseok Kang, and Young-Nam Kwon<sup>†</sup>

Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea

(Received September 10, 2020, Revised October 8, 2020, Accepted October 9, 2020)

**요 약:** 산업분야에서는 다양한 용액을 대상으로 분리, 정제, 농축 등의 공정이 필요하며, 분리막이 그 역할을 잘 수행해 오고 있다. 반면, 처리 대상 용액이 강산을 함유하고 있는 경우, 대부분의 분리막은 산에 취약하기 때문에 사용이 제한적일 수밖에 없다. 현재 내산성 분리막으로 상용화 되고 있는 분리막은 투과속도가 낮은 문제점을 갖고 있다. 이에, 투과속도가 높은 폴리아마이드 분리막에 내산성을 부여하기 위한 접근 방법을 모색하기 위한 기초 자료로 본 총설에서는 폴리아마이드 분리막이 산성 용액 노출 시 표면성질 및 투과특성이 변화하는 원인과 기작에 대해 살펴보고자 한다.

**Abstract:** Various kind of solutions need to be separated, purified, and concentrated using membranes in the field of industries. However, when the solution contains strong acids, the use of membrane is limited. Acid resistant membrane currently available in market does not show high efficiency of flux. This review explains the causes and mechanisms of changes in surface properties and performance of polyamide membranes when exposed to acidic solutions, and this can be used in the development of a membrane with acid resistance and high flux.

**Keywords:** polyamide, membrane, acid resistance, deterioration

#### 1. 서 론

분리막은 처리하고자 하는 원수와 처리된 이후의 처리수를 구분하는 제3의 물리적인 배리어(barrier)로, 특정 성분을 선택적으로 투과시키고 나머지 물질은 배제하여 분리를 유도하는 공정에 사용된다. 분리막을 이용한 분리공정은 소재기술 및 제작 기술의 개발로 그 적용 사례를 비약적으로 넓혀가고 있다. 반면, 산업분야의 pH 조절제, 용매제, 산화제, 안정제, 세정제 등으로 널리 사용되고 있는 산성 용액을 대상으로 하는 공정에서도 분리가 필요한 곳이 많은데[1], 분리막이 산에 노출 되면 투과특성이 손상되는 문제로 인해 그 사용이 제한

적으로 이루어지고 있다.

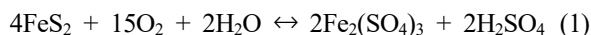
분리막 중 나노 여과막(nanofiltration)은 일반적으로 일가 이온은 투과시키고 이가 이상의 다가 이온을 선택적으로 배제하는 특성을 가진 분리막으로, 강산 용액의 정제/농축, 강산 함유 유기금속의 회수, 강산 폐수 처리 등에 적용한 사례들이 보고되고 있다. TV 브라운관으로 사용되는 picture tube의 제작 공정에서 결함이 발생하면, 콘(cone)을 스크린(screen)으로부터 분리하여 재활용하게 되는데, 이때 튜브의 분해를 11 wt% 질산을 사용하는 단단계 에칭 공정에서 수행하게 된다. 일반적으로 에칭 공정에 사용되는 질산은 사용 후 알칼리 용액으로 중화시켜 폐기시키지만, Jakobs와 Baumgarten은 나노 여

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: kwonyn@unist.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-1740-7723>)

**Table 1.** Operational pH and Permeation Characteristics of Commercially Available Acid-resistant Membranes

Manufacturer	Membrane	pH range	Flux (LMH)	Rejection (%)	Test condition
GE	Duracid	0~9	13~15	98	110 psi, 25°C, 2000 MgSO <sub>4</sub>
Nadir	NP030P	0~14	> 40	80~95	40 bar, 20°C, 5000 ppm Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	NP010P		> 200	35~75	
AMS	NanoPro A	0~12	65~175 Based on type	> 53~99.5 Based on type	40 bar, 30°C, 0.2% MgSO <sub>4</sub>

과막으로 질산 용액을 재활용하는 것이 가능한지 실험하였다[2]. 그들은 질산 용액에서 납을 제거하기 위한 공정에 나노 여과막을 활용한 파일럿 테스트를 진행하여, 납 농도를 70,000 ppm 증가시키고, 이전에 교환해야 했던 질산의 약 80~90%를 재활용할 수 있었다고 보고하였고, 연속 운전에서 수투과도와 납 제거율이 오랜 기간 동안 안정적으로 유지되었음을 보여주었다. 중금속 함유 산성 폐에칭액 처리에 상용 나노여과막을 사용하고 이때 사용된 분리막의 산 안정성이 평가되기도 하였다[3]. 유제품 현장 세척 공정(CIP)에서 사용되고 나오는 산성 용액을 처리하는 공정에 분리막을 사용하여, 실제 유제품 제작 공정의 원유 파이프라인에서 회수된 0.2% 질산을 포함한 세척 용액 처리에 Desal-5 DL 분리막을 사용하여 0.3%로 질산을 농축하기도 하였다[4]. 채광산업에는 특성상 많은 양의 물이 사용되고 있는데, 채광시 pyrite (FeS<sub>2</sub>)가 공기 및 물과의 산화에 의해 발생하는 황산이나 dolomite에 기인하는 황산이온에 의해 채광공정에서의 광산 폐수는 강산의 특성을 갖게 된다. 이렇게 생성되는 황산이온은 부식 및 스케일링을 유발시키고, 또한 건강상의 문제를 발생시킨다.



Visser 등은 Envig (D11, D12), Fimtec (NF70, 90), 그리고 Hydranautics (CTC1) 나노여과막을 사용하여 3,000 ppm 이상의 황산이온이 포함된 채광 공정에 기인한 산성수 처리에 분리막을 적용한 연구 진행하였다[5]. Tanninen 등은 NF45, NF270, Desal-5DK, Desal KH, MPF-34 분리막을 사용 시 8% 황산 용액에서 구리를 회수하는 실험을 진행하여 96~98%까지 농축이 가능함을 보였는데, 5가지 분리막 모두, 실험 기간 동안에는 황산에 의한 분리막 손상이 관찰되지는 않았다[6].

전기도금 폐수의 경우에도 pH가 낮고, 니켈, 아연, 철, 크롬 등의 다양한 금속이온들이 함유되어 있는 경우가

많아, 이들 폐수를 방류하기 이전에 유해 금속이온들을 제거해야 한다. 환경적인 측면에서 강산으로부터 금속의 분리 회수가 필요하다. 또한 제련 산업에서도 습식 제련공정에서 사용되는 침출액인 10~15% 정도의 황산 용액에는 다양한 유기금속과 희소금속들이 수 ppm에서 수 % 단위로 포함되어 있어, 이들 금속의 회수와 더불어 침출액의 재활용이 필요한 실정이다. 강산 용액 중 금속을 회수 방법으로 기존에는 중화, 치환, 흡착, 이온교환 등의 기술을 사용하여 왔으나 비용적인 측면이나 다량의 폐기물이 발생하는 문제 등이 발생한다. 이렇게 강산을 사용하는 공정에서 친환경적인 처리 기술로 분리막을 적용해야 하는 필요성이 증가하고 있는 상황에서, 분리막이 산에 노출되었을 때의 현상과 거동에 대한 연구가 필요하여 본 총설에서는 이와 관련한 내용들을 다루고자 한다. 분리막이 노출되는 산의 강도에 따라 분리막에 미치는 영향이 달라지므로, 산의 강도가 높은 (낮은 pH) 용액에 노출된 경우에서 시작하여 강도가 낮은 용액에 노출되었을 때의 순서로 살펴본다.

## 2. 본 론

### 2.1. 상용화 내산성 분리막 동향

현재 상용화되고 있는 내산성 분리막은 GE 사의 Duracid 시리즈 분리막, Nadir 사의 NP030P/010P 분리막, AMS 사의 Nanopro 계열 분리막들이 있다. 각 분리막들의 운전 가능 pH와 투과 특성들을 Table 1에 정리하였다.

GE 사의 내산성 분리막인 Duracid 분리막은 폴리설폰아마이드[7,8]로 구성되어 있으며, 제조사에서 사용을 제안하고 있는 운전 pH는 0~9이다. 데이터시트에는, 5% 이상의 강산인 염산, 황산, 인산 등의 용액에서 산 정제 또는 금속 농축 등에 사용가능하다고 기술하고 있다. 폴리설폰아마이드는 설펀기와 페닐기, 그리고 이들 간의 conjugation 효과로 인해 화학적-열적 안전성을 갖는다. 특히 폴리설폰아마이드의 S=O 기는 폴리아마이드의

C=O 기보다도 산에 의해 공격을 덜 받는 것으로 알려져 있다. Naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride (NTSC)와 피페라진(piperazine, PIP)을 계면중합하여 폴리설폰아마이드 나노 여과막으로 만든 경우, 20% (w/v)의 산용액에 두 달간 침지 후에도, 분리 성능에 거의 차이가 나지 않고 내산성이 우수함이 보고되기도 하였다[9]. Nadir 사의 NP030P 또는 NP010P 분리막은 폴리프로필렌을 지지층으로 하고, 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES)을 활성층으로 하여 만들어진 분리막으로 pH 0~14 범위에 사용가능한 것으로 보고하고 있다[10]. AMS NanoPro A 시리즈의 분리막은 데이터 시트에서 pH 0에서 12 사이에 운전 가능하며, 세척 시에는 0에서 13의 pH 범위에서도 운전 가능하다고 밝히고 있다[11]. 반면, 해당 AMS 사 분리막은 소재에 대한 정보가 공개되고 있지 않다.

현재 상용화 되고 있는 내산성 분리막들은 산에 강한 소재를 사용하여 제작한 것으로, 산에는 강한 내성을 갖고 있지만 수투과도가 낮다는 단점이 있어, 수투과도가 높은 내산성 분리막의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 반면, 수투과도가 높은 폴리아마이드 분리막은 내산성 분리막으로 현재 개발 및 상용화 되어 있지 않다. 내산성 분리막의 적용 분야가 역삼투분리막보다는 나노여과막 공정에 널리 사용되는데, 나노여과막을 구성하는 piperazine 계열의 폴리아마이드 분리막이 산에 취약하기 때문이다. 일례로, 강산의 경우 해리상수의 마이너스 로그 값인  $pK_a$  ( $-\log K_a$ ) 값들이 각각 -3/1.9 (황산), -1 (질산), -3 (염산)이라고 한다면[12], 10% (w/v) 강산 용액들은 pH 0에서 각각 98.66, 90.91, 99.90%가 일가 이온인  $HSO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  형태로 존재한다. 강산 용액에 포함되어 있는 유가금속이나 희귀 금속이온들은 이가 이온 혹은 다가 이온을 형태로 산 용액에 녹아있기에 이를 분리 농축하기 위해서는, 이가 혹은 다가 이온들은 분리막에 배제시키는 반면 일가 이온의 형태를 갖는 강산 용액은 분리막을 투과시켜야 한다. 즉, 일가 이온은 투과시키고 다가 이온은 배제하는 나노 여과막의 특성을 가져야 한다. 반면, m-페닐렌다이아민(MPD) 기반의 폴리아마이드 분리막은 내산성이 우수하지만, 운전 압력이 높고 수투과도가 낮은 문제를 갖는다. 현재는 piperazine 계열 모노머를 개발하여 내산성을 높이는 방법으로 나노여과막을 개발하려는 시도와 더불어, 내산성이 높은 MPD 계열의 모노머에 또한 첨가제들을 사용하여 수투과도가 높은 나노여과막을 개발하여 내산성 분야에 적용하려는 시도들이 이루어지고 있다.

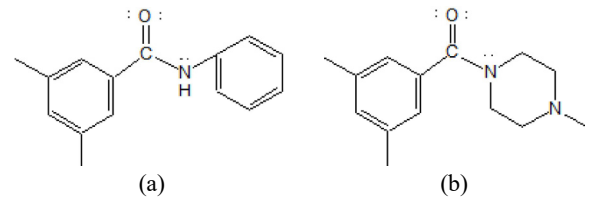


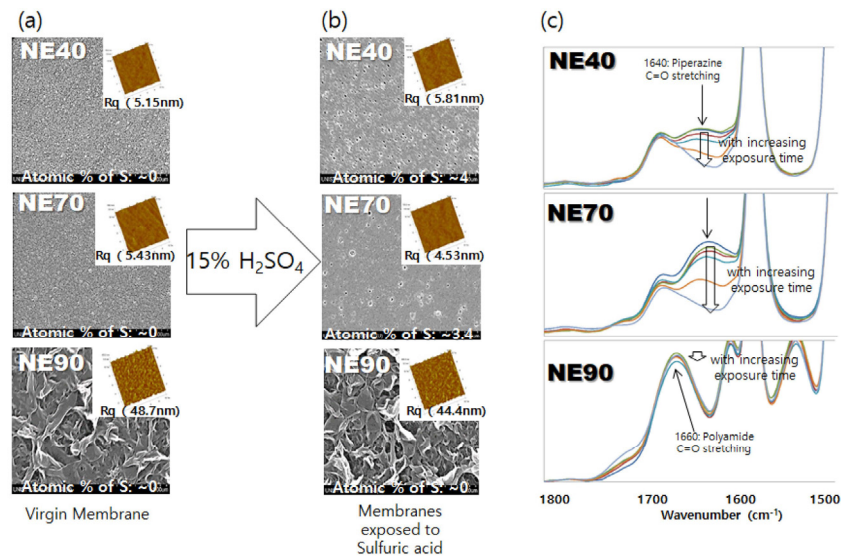
Fig. 1. Structure of (a) MPD-based and (b) piperazine-based polyamide membrane.

## 2.2. 산 노출 시 폴리아마이드 분리막의 종류에 따른 차이

폴리아마이드(polyamide) 분리막을 대표하는 상용화 나노여과막은 사용하는 다이아민(diamine)의 종류에 따라 크게 MPD 기반의 분리막과 piperazine 기반의 분리막으로 나누어진다(Fig. 1). MPD 기반의 분리막은 일반적으로 부직포 층 위에 폴리설폰이 도포된 한외여과막 또는 정밀여과막을 지지층으로 하여 표면에 MPD와 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride, TMC)가 계면중합(interfacial polymerization)으로 만들어진 분리막이다. 대부분의 MDP 폴리아마이드 분리막은 표면에 릿지 앤 밸리(ridge and valley) 구조를 가지면서 거칠기의 정도가 크고, 수투과도는 작지만 염 제거율은 높은 특성을 갖고 있다. 듀폰사의 BW30, NF90 또는 토레이 첨단소재의 NE90 분리막이 이에 해당한다. 반면 piperazine 기반의 분리막은 지지층 표면에서 piperazine과 TMC가 계면중합되어 활성 층으로 만들어진 분리막으로 표면이 매끄럽고, MPD 기반 분리막과 비교하여 수투과도가 크지만 염 제거율은 낮은 특성을 가진다. 이에, MPD를 사용한 분리막은 역삼투막이나 타이트(tight)한 나노여과막으로 많이 활용되는 반면, piperazine을 사용한 분리막은 루스(loose)한 나노여과막으로 많이 사용되고 있다. 듀폰사의 NF270 또는 토레이첨단소재의 NE70, NE40 분리막이 이에 해당한다.

폴리아마이드 분리막을 상용화하는 회사들은 해당 사 제품들이 적용 가능한 pH 운전 범위를 제시하고 있는데, 일반적으로 pH 2에서부터 pH 11 사이에서의 분리막 사용을 권고하고 있다. 권고 pH 운전 조건보다 낮은 pH에 분리막이 노출 시 MPD 기반 및 piperazine 기반의 분리막은 상이한 물리화학적 특성 그리고 투과성능에서의 변화를 보여준다(Fig. 2).

MPD 기반의 분리막은 15% 황산에 노출되어도, 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)과 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spec-

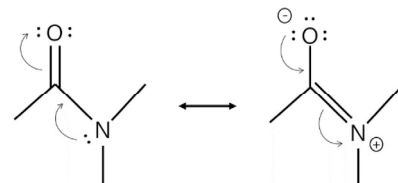


**Fig. 2.** Deterioration of polyamide skin layer due to the exposure of the membrane to 15% (w/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [13] (Copyright 2018, Elsevier).

troscopy, FTIR)에서 볼 수 있듯이 분리막 표면에서의 물리적 그리고 화학적 변화가 크게 없으며, 투과성능에서도 노출 전과 후의 차이가 거의 나타나지 않았다. 반면, piperazine 기반의 분리막의 경우, 15% 황산 용액에 일정시간 노출 시 폴리아마이드 표면의 활성층이 벗겨져서 지지층으로 사용한 폴리설포닉층이 드러나는 것을 SEM 표면 이미지와 FTIR 및 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 통해 확인된다. 이처럼 같은 TMC와 반응하여 계면합성에 사용되는 모노머의 종류에 따라 폴리아마이드 분리막의 내산성 정도는 확연한 차이를 보였는데, 이는 분리막을 구성하는 고분자 물질의 구조적인 특성에 기인한다고 알려져 있다.

생명체를 구성하는 단백질이 아미노산들 간의 아마이드 결합을 통해 형성되기 때문에, 아마이드의 가수분해 반응은 생물학적 중요성으로 인하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 아마이드 결합의 안정성은 카보닐기 이중 결합을 구성하는  $\pi$  전자들과 질소의 비공유전자쌍에 의한 전자들의 비편재화(delocalization)에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있고[14], 평판 구조를 갖고 있는 아마이드 결합은 친핵성 공격(nucleophilic attack)의 반응성이 낮은 편이다[15]. 반면, 아마이드는 산 조건하에서 산이 촉매로 작용하여 가수분해가 일어나는데 이때의 가수분해 반응은 순차적으로 여러 단계로 진행된다고 알려져 있다[16].

가수분해의 첫 단계에서는, 아마이드 결합의 산소(O)



**Fig. 3.** Resonance structure of amide.

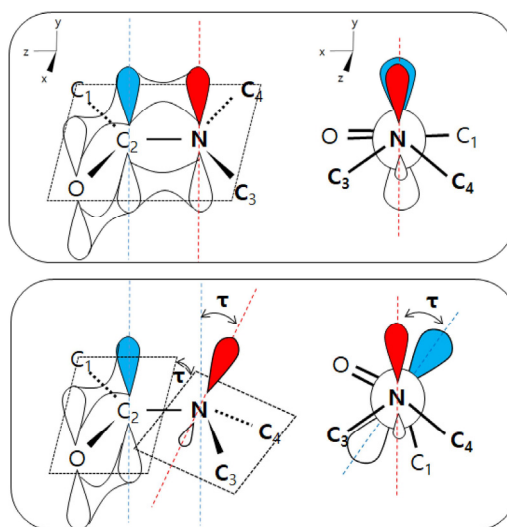
또는 질소(N)가 수소 양이온과 반응하면서 가수분해 반응이 시작된다[17]. 일반적으로 질소와 산소의 비공유 전자쌍을 비교해 보면, 산소가 질소보다 더욱 큰 전기음성도를 갖기 때문에 전자들을 더욱 강하게 당기고 있고, 이로 인해 수소이온은 산소보다는 질소의 전자와 더욱 공유하기 쉽다. 하지만, 아마이드 결합의 경우, 아마이드 질소가 갖는 비공유 전자쌍이 카보닐기( $\text{C}=\text{O}$ )의 탄소에 전자를 공여할 수 있기 때문에 아마이드결합은 공명구조를 가질 수 있게 되고, 이때 산소가 더욱 친핵성(nucleophilic) 특성을 갖는 공명 구조로 인해 수소이온은 산소와 반응하면서 가수분해 반응이 개시되기도 한다(Fig. 3).

아마이드의 종류 또는 구조에 따라 N-수소 반응으로 가수분해가 시작될 수도 있고 O-수소 반응으로 가수분해가 개시되기도 하는데, 아마이드가 평판구조에서 벗어나 비틀려질수록(twisted or distorted) O-수소 반응이 더욱 많이 발생한다고 알려져 있다[18]. 아마이드의 질소 또는 산소에 수소이온이 반응하면, 질소의 비공유전

자쌍 또는 카보닐  $\pi$  전자들의 비편제화를 감소시켜서 C-N 결합 길이가 길어지고 약해진다. 아마이드에 수소가 반응하여 새로운 결합이 형성되면 반응 전의 경우와 비교하여 아마이드의 구조는 뒤틀리고 공명의 정도를 일부 잃기 때문에 가수분해 반응은 더욱 가속화 된다. 즉, 산성조건하에서 많이 존재하는 수소양이온이 분리막과 반응하여 촉매로 작용하고, 가수분해를 가속화하게 되는 것이다.

두 번째 단계에서는, 친핵성(nucleophilic) 특성의 물 분자가 아마이드 카보닐기의 탄소와 반응하여 카보닐의  $\pi$  결합을 깨고 dihydroxy tetrahedral intermediate를 형성시킨다. 이 단계에서, 아마이드의 산 촉매 가수분해에 있어 용매인 물이 중요한 역할을 하게 된다. 물 분자가 아마이드와 반응하는 두 번째 단계가 산 촉매에 의한 아마이드 가수분해 속도를 결정하는 속도결정단계(rate determining step, RDS)로 알려져 있다. piperazine 기반 폴리아마이드와 유사한 경우 가수분해가 N-수소 반응으로 개시될 때 속도결정단계에서 34 Kcal/mol의 에너지가 필요한 반면, MPD 기반의 폴리아마이드와 유사한 경우에는 N-수소 반응이나 O-수소 반응을 개시될 때 모두 속도결정단계에서 대략 39 Kcal/mol의 에너지가 필요한 것으로 보고하고 있다[13]. 즉, piperazine 기반 분리막이 적은 에너지로도 속도 결정 단계를 수월히 넘어갈 수 있기에, piperazine 기반의 분리막이 MPD 기반의 분리막보다 산에 의한 가수분해에 더욱 취약한 것을 알 수 있다.

세 번째 단계에서는, dihydroxy tetrahedral 구조의 hydroxyl 기 하나에서 수소가 떨어져 나오고, 곧이어 질소에 수소가 결합하는 반응이 이어진다. 이 단계에서, hydroxyl 기의 수소가 질소로 옮겨진다고 볼 수도 있다. 마지막 단계에서, C-N 아마이드 결합이 깨어지고 카복실기와 아민기로 떨어져 나간다. 정리하자면 아마이드의 안정성은 카보닐 이중결합의  $\pi$  결합 전자와 질소의 비공유전자쌍 사이의 공명화 정도에 의해 영향을 받게 된다. 아마이드가 평판형 구조일 때, 전자들은 비편제화가 일어나고 공명구조를 가지면서 C-N 결합은 강하게 연결될 수 있다. 반면, 가수분해가 시작되면 수소의 결합, 그리고 물 분자의 친핵성 첨가(nucleophilic addition)으로 인해 C-N의 평판 구조가 뒤틀리면서 C-N 사이의 전자가 편제화 되고 결합력이 약해져서 결합이 끊어지게 된다(Fig. 4). 즉, C-N의 비틀려있는 정도가 아마이드 가수분해 속도를 가속화하기도 하고 저해하기도 하



**Fig. 4.** Distortion of amide and pyramidalization of N with twist angle ( $t$ )[21]. Reprinted with permission from *J. Org. Chem.*, **51**, 2676. Copyright (1986) American Chemical Society.

는 등, 비틀림의 정도가 아마이드 결합의 산 가수분해에 밀접한 영향을 미치기 때문에, 산 가수분해를 비틀림 정도인 twist angle과 관련하여 설명하기도 한다[19].

이에, 내산성 특성을 갖는 폴리아마이드 분리막의 개발에 있어 다이아민과 에시드클로라이드(acid chloride) 모너머가 구조적으로 twist angle이 적은 아마이드 결합이 이루어질 수 있도록 하는 모노머를 선정하여 제작하는 것도 내산성 분리막 개발 전략 방법 중 하나로 볼 수 있다. 도레이 케미칼 코리아에서는 내산성 나노여과막 개발의 일환으로, TMC와 반응하여 계면중합 하는 아민류 선정 시 twist angle 값이 작게 나오는 아민을 선정하여 내산성을 개선하였고 이를 특허로 등록하기도 하였다[20].

### 2.3. 폴리아마이드 분리막이 노출되는 산의 종류에 따른 차이

앞에서 폴리아마이드의 제작 시 사용되는 모노머의 종류에 따라 산에 대한 저항성이 달라짐을 알 수 있었는데, 분리막이 노출되는 산의 종류에 따라서도 분리막이 손상되는 기작이 상이함이 보고되었다[22]. pH 0의 황산( $H_2SO_4$ ), 염산(HCl), 브롬산(HBr), 및 요오드산(HI)에 NE90 폴리아마이드를 64일까지 노출 시킨 후 노출시간에 따른 수투과도와 염 제거율의 변화를 고찰한 연구에 따르면, 동일한 pH의 다양한 강산에 노출된 이후 보이

는 분리막의 수투과도와 염 제거율은 노출되는 산의 종류에 따라 상이한 것을 알 수 있다. 황산 노출 시 분리막의 수투과도와 염 제거율에서의 변화가 가장 작았던 반면, 염산, 브롬산, 요오드산의 순서로 변화 정도가 점차 증가하였다[22]. 황산의 경우, 산 촉매에 의한 가수분해가 분리막 손상의 원인이 되어 염 제거율의 큰 변화 없이 수투과도에서의 소폭 감소가 관찰되었던 반면, 할로젠을 기반으로 하는 산의 경우, 산 촉매 가수분해와 더불어 낮은 pH 조건에서 생성되는 각각의 할로젠 중들이 분리막의 아마이드 사이의 수소결합에 영향을 주어 눈에 띄는 정도의 수투과도 감소와 염 제거율의 변화가 관찰됨이 보고되었다[23]. 염산, 브롬산, 요오드산은 용존된 산소와 반응하여 물분자와 각각의 할로젠 원소를 생성시킬 수 있는데, 이 반응은 자발적인 반응이며 원소의 입자크기가 커질수록, 즉 염산, 브롬산, 요오드산의 순서로 물과 반응하여 할로젠 원소를 생성시키는 반응 정도가 점차 커진다. 또한 원소의 크기가 커질수록(염산, 브롬산, 요오드산으로 갈수록) 헨리상수가 더 커져 물에 대한 용해도가 커지게 되며, 물속에 더욱 많이 잔존하여 분리막에 영향을 미칠 수 있다. 강산 노출 실험 동안 생성되는 각 할로젠 원소는 또한 물과 반응하여 차아(염소, 브롬, 요오드)산과 차아(염소, 브롬, 요오드)산 이온으로 해리된다. 생성된 각 할로젠 중들은 모두 폴리아마이드 분리막의 아마이드기와 반응하여 분리막을 구성하는 고분자의 수소결합을 약화시켜 분리막의 압밀화를 초래하였다. 다양한 산에 노출 후 분리막 표면의 원소 분석에서 염산, 브롬산, 요오드산에 노출된 분리막에서 해당 할로젠 원소가 검출되었고, 검출된 할로젠 원소의 량 역시 원소 크기가 클수록 많은 것이 보고되었다. 이를 바탕으로, 할로젠을 포함한 강산은 산 촉매에 의한 가수분해뿐 아니라, 할로젠 자체에 의해서도 분리막에 손상을 주는 것을 알 수 있다.

#### 2.4. pH 운전조건에 따른 차이

산에 대한 취약성이 상대적으로 큰 piperazine 기반의 NE70 폴리아마이드 분리막을 다양한 pH 조건에 노출시킨 이후, 수투과도와 염 제거율을 관찰하여 그 결과를 보고한 연구가 있다[24]. pH 0의 황산 용액에 분리막이 30일 노출된 이후에는 분리막의 제거율이 거의 0으로 수렴하며 수투과도도 크게 증가하여 활성층의 유실이 있었던 반면, pH가 0.25, 0.5, 0.75로 올라갈수록 노출시간에 따라 점차 수투과도의 증가율 및 염 제거율의 감소

율이 눈에 띄게 감소하였다. pH 1에서는 30일까지의 노출 시에는 수투과도와 염 제거율의 변화가 거의 없다가 30일 이후 변화가 조금 관찰되었다. NE70 분리막을 pH 0.25 황산용액에 노출한 경우, 다양한 분자량의 sugar 계열 및 PEG 계열의 입자들을 사용하여 MWCO 변화를 관찰한 결과, MWCO가 노출 전과 비교하여 각각 ~2배 및 ~3배 정도 증가하였다. 분리막이 노출되는 강산의 pH 감소에 따른 수투과도의 증가와 염 제거율에서의 감소는 분리막이 산에 의해 점차 손상되어 기공 크기가 커짐을 의미한다. Piperazine 분리막이 노출되는 산의 pH에 의해 손상 받고 MWCO가 증가하는 현상을 바탕으로 분리막을 tailoring하여 고가의 제약 물질 분리에 적용 가능성을 보여주기도 하였다. 이는 내산성이 상대적으로 약한 piperazine 분리막의 산 취약성을 활용하여 적용 분야를 찾는 것 또한 가능함을 보여준다.

#### 2.5. 산성 원수가 분리막 투과 특성에 미치는 영향

세션 2.2~2.4에서와 같이 제조회사에서 운전 가능하다고 권고하는 pH보다 낮은 pH의 조건에서 분리막의 산 취약성을 고찰하고 분석하는 경우에는, 안전과 부식 등의 이유로 대부분 분리막을 강산에 노출 이후의 성능 변화를 중성의 모의 기수로 확인하는 경우가 많은 반면, 운전 가능한 조건으로 권고하는 pH 조건에서의 분리막 거동은 pH를 조절한 원수를 지속적으로 투과시키면서 고찰하는 경우들이 많다. 이에 본 세션에서는 폴리아마이드 분리막이 제조 회사에서 운전 가능하다고 제시하는 산성 pH 조건(pH 2~7)에서 운전될 때 분리막의 표면 특성과 투과 특성에 대하여 정리하였다.

폴리아마이드 분리막은 계면 중합 후 미 반응되고 남아있는 에시드 클로라이드의 산화 및 다이아민에 의해 분리막 표면에 카르복실기와 아민기를 갖게 된다. 특정 수질 환경 조건에서의 이루어지는 카르복실기와 아민기의 protonation과 deprotonation에 의해 분리막은 특정 pH에서 등전점(isoelectric point, IEP)을 갖게 된다. 등전점은 분리막 표면이 전기적인 전하를 띠지 않고 알짜 전하량(net charge)이 0이 되는 pH이다. 분리막이 접하고 있는 용액의 pH가 등전점 이하로 내려갈수록 분리막의 표면 전위는 카르복실기와 아민기의 protonation에 의해 카르복실기는 중성의 종(species)이 되고 아민기는 양 전하를 띄게 되어 분리막 표면은 더욱 양 전위를 띄게 된다. 반면, 원수의 pH가 등전점 이상으로 올라가면, 카르복실기와 아민기는 deprotonation 되어 아민은 중성

의 종으로 카르복실기는 음 전하를 띄게 되어 분리막 표면은 더욱 큰 음전위를 띄게 된다. 즉, 원수의 pH에 따라 분리막의 전위가 결정되며, 이는 분리막의 수투과도와 제거율에도 영향을 미친다.

원수의 pH가 폴리아마이드 분리막에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으며, 개별 이온이나 유기오염물질의 제거율에 미치는 영향에 대한 연구결과가 보고되어 왔다. Cadotte 등이 FT-30 분리막으로 원수의 pH가 염 제거율에 미치는 영향을 조사한 결과에 따르면, 중성에서 산성으로 원수의 pH가 내려갈수록 염 제거율이 감소하는 것을 보였다[25]. Dow-Filmtec사의 LE와 XLE 폴리아마이드 분리막 역시 같은 결과를 보여주고 있다[26]. Stolov와 Freger는 강산조건에서는 분리막의 수소양이온의 흡수를 통해 상당한 전하가 형성될 수 있으며, 이는 이온 흡수 및 전도도를 증가시켜 폴리머 팽창(swelling)을 촉진하고 염 제거율을 감소시킨다고 하였다[27]. 또한 500 ppm 아이소프로판알콜을 다양한 pH 조건으로 준비하고 폴리아마이드 분리막에 투과시켰을 때, 전하를 띄지 않는 아이소프로판알콜의 제거율이 중성에서 pH가 낮아질수록 그 제거율이 감소하는 사실로부터, 낮은 pH에서 폴리아마이드 분리막은 팽윤(swelling)되어 제거율이 감소함을 보이기도 하였다[28]. 또한 그들은 도레이 케미칼 코리아의 BE 폴리아마이드 분리막을 표면이 전하를 띄지 않게 개질한 뒤, 다양한 양이온 및 음이온의 제거율 패턴이 어떻게 변화하는지를 살펴보았는데, 표면 전하가 개별 이온의 제거율에 결정적으로 작용하지 않는 것을 보였다.

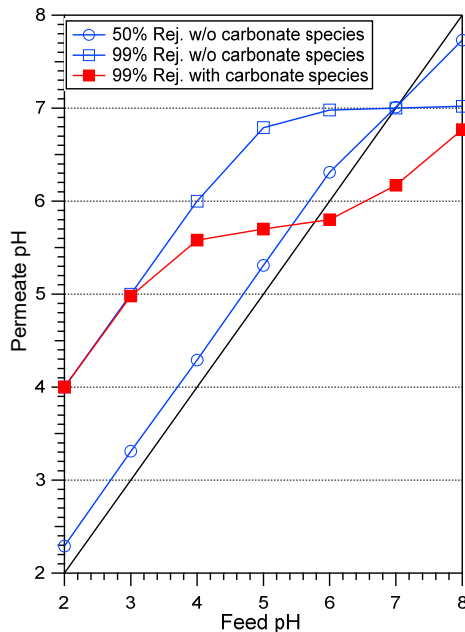
막오염에 미치는 원수의 pH 영향 역시 광범위하게 연구가 진행되었는데, 중성 조건과 비교하여 산성 조건에서 분리막의 막오염이 좀 더 심하게 나타나는 경향이 있는 경우들이 보고되었다. BSA 단백질이나 SRHA과 같이 양이온과 음이온 관능기를 모두 포함하는 수계 오염물질의 경우, 알칼리성에서 중성으로 그리고 산성 조건으로 갈수록 해당 오염물질 들의 제타 전위가 음의 값이 작아지고(0으로 수렴) 분리막 역시 등전점에 가까워져서 정전기 적인 반발력이 약화되어 분리막 표면에 쉽게 흡착되고 이로 인해 수투과도 역시 감소하는 현상이 발생한다[29].

일부 연구에서는 원수의 pH와 분리막을 투과하고 난 이후 투과수의 pH가 다를 것을 보고하였다. Qin 등은 2004년 연구에서 pH 4의 등전점을 갖는 Desal-5 폴리아마이드 분리막 처리 시 원수의 pH와 투과수의 pH가 다른 이

유에 대한 연구 결과를 보고하였는데, 그 차이를 유발하는 인자로 등전점이 결정적인 요인이라고 설명하였다[30]. 낮은 pH에서는 원수의 pH보다 투과수의 pH가 더 높고, 높은 pH에서는 원수의 pH보다 투과수의 pH가 더 낮음을 보여준다. 이때 원수의 pH와 투과수의 pH가 같아지는 지점을 임계 pH (critical pH)라고 부르는데, Desal-5의 임계 PH가 4.25~4.55 부근으로 등전점과 거의 비슷하였다. 임계 pH보다 낮은 조건에서는 양 전위를 띄는 분리막 표면과 양전하를 띄는 proton의 정전기적인 반발력에 의해 proton이 분리막을 잘 투과하지 못하여, 원수의 proton 농도보다 투과수의 proton 농도가 낮아지게 되고 이로 인해 원수의 pH보다 투과수의 pH가 높아진다고 설명하였다. 반면 임계 pH 이상에서는 두 가지 요인에 의해 원수의 pH보다 투과수의 pH가 낮아짐을 설명하고 있다. 첫째는, 임계 pH 이상에서는 분리막이 음 전위를 띄고 있기에 양전하의 proton과는 정전기적인 인력에 의해 원수의 proton이 분리막을 투과하여 투과수 측으로 더 잘 넘어오게 되고 이로 인해 투과수의 pH가 낮아짐을 설명하였다. 둘째로, 임계 pH 이상에서는 원수에 있던 중성의 carbonic acid ( $H_2CO_3^*$ )는 투과되어 투과수의 carbonic acid 농도가 원수의 농도와 같은 반면, 음전하를 띄는 bicarbonate는 분리막에 의해 제거되면서 투과수의 bicarbonate 농도는 줄어들게 된다. 즉, 아래 반응식 2에서처럼, 투과수에서는 줄어든 bicarbonate 농도를 보충하기 위해 반응이 정방향으로 진행되어 proton 농도가 증가해서 pH가 원수에 비해 작아진다고 설명하고 있다.



이 연구에서는 Desal-5라는 한 종류의 분리막을 바탕으로 실험한 내용을 바탕으로 IEP가 결정적인 요인이라는 결론을 내렸지만, 같은 저자가 수행한 2005년 연구에서는 pH 3.2~6.5 사이에 IEP를 갖는 세 가지 종류의 폴리아마이드 분리막(ESPA1, X-20, LFC1) 처리 시 원수의 pH와 투과수의 pH가 다른 이유가 IEP만으로 설명이 되지 않았기에 분리막의 등전점이 임계 pH를 결정하는 주요한 요인이 아니라 feed에 존재하는 bicarbonate의 분리막에 의한 투과 여부가 결정적인 요인이라고 설명하였다[31]. 하지만 이 설명 역시, 원수와 투과수 pH 사이에 보이는 차이가 분리막에 따라 달라지는 것을 설명하지는 못하였다.



**Fig. 5.** Relationship between the feed pH and permeate pH when membranes of 50 and 99% rejections are used in presence or absence of carbon dioxide exposure (simulation results)[28] (Copyright 2018, Elsevier).

반면, 분리막 공정에서 원수 pH와 투과수 pH 사이에 보이는 차이는 해당 분리막의 제거율이 중요한 결정 요인이라는 연구결과가 보고되었다[28]. 실험에 따르면, 공기 중의 이산화탄소 기체가 원수에 녹아들지 않는 조건에서의 FLR 및 ESPA2 분리막 운전 시 임계 pH가 거의 7.0에 근접하였던 반면, 공기를 원수에 폭기하여 대기의 이산화탄소가 끊임없이 공급되는 경우, 임계 pH가 5.6에 근접하였다. 이를 바탕으로 임계 pH의 존재여부는 대기 중 이산화탄소와는 관련이 없음을 알 수 있다. 다만, 임계 pH의 값은 대기 중 이산화탄소의 용존 정도에 의해 결정되는 것을 알 수 있었다. 또한 제거율 정도가 상이한 여러 분리막들을 사용하여 원수 pH와 투과수 pH 사이에 보이는 차이의 정도를 확인 결과, 염 제거율이 높을수록 분리막 운전 시 원수 pH와 투과수 pH 사이의 차이가 증가하는 것을 보여주었다(Fig. 5). 이를 바탕으로 분리막 운전 시, 원수와 투과수 pH의 차이는 분리막에 의한 이온 제거 정도, 분리막 투과 과정에서 일어나는 이온 제거로 흔들린 투과수 측의 전하균형(charge balance) 및 물 해리상수가 제자리로 돌아가면서 투과수 측 물이 해리되어 permeate의 pH를 결정하는 것으로 설명하였다. 또한 분리막을 표면 개질하여 비슷

한 정도의 염 제거율을 갖지만, 표면 전하를 다르게 개질 후 실험한 결과, 분리막 표면의 전위, 거칠기, 친수성 정도는 원수와 투과수 pH의 차이를 설명하지는 못하였다. 즉, 사용하는 분리막의 염 제거율이 원수와 투과수 pH의 차이를 유발하는 중요한 한 요인이라고 설명하였다.

### 3. 결 론

강산이 포함된 용액을 분리 정제하는 공정이 산업 분야에서 많이 사용되고 있으며, 이러한 분리 공정에 분리막을 활용하기 위해서는 분리막의 내산성 거동에 대한 이해가 필수적이다. 이에, 본 총설에서는 많은 연구가 이루어져 왔고 널리 사용되어왔던 폴리 아마이드 분리막이 강산에 노출되었을 때 구조/투과성능 면에서의 손상 정도와 손상 기작에 관하여 정리하고, 강산의 종류에 따른 연구결과, pH에 따른 연구결과를 포함하여 정리하였다. 또한 분리막이 산을 포함한 원수에 노출 시 성능에 미치는 표면 성질의 변화 및 원수와 처리수 사이의 pH가 변화하게 되는 원인에 대하여도 살펴보았다. 폴리 아마이드 분리막의 산에 대한 취약성, 내산성 발현에 필요한 구조적인 고찰 등을 통해 내산성 분리막의 개발에 의미 있는 자료가 될 수 있을 것으로 생각한다.

### Acknowledgements

이 논문은 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20202020800330, 정밀화학산업 반응·분리·정제 에너지절감 공정 기술 개발 및 실증).

### Reference

1. D. Shin, H. S. Moon, Y. Y. Yoon, U. Yun, Y.-H. Lee, K. Ha, and S. P. Hyun, "The current status of strong acids production, consumption, and spill cases in Korea", *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**, 6 (2014).
2. D. Jakobs and G. Baumgarten, "Nanofiltration of nitric acidic solutions from picture tube production", *Desalination*, **145**, 65 (2002).
3. H.-S. Shin, C.-D. Jin, and K.-H. Youm, "Recycling of acidic etching waste solution containing



- heavy metals by nanofiltration (I): Evaluation of acid stability of commercial nanofiltration membranes”, *Membr. J.*, **19**, 317 (2009).
- E. Räsänen, M. Nyström, J. Sahlstein, and O. Tossavainen, “Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration”, *Desalination*, **149**, 185 (2002).
  - T. J. K. Visser, S. J. Modise, H. M. Krieg, and K. Keizer, “The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration”, *Desalination*, **140**, 79 (2001).
  - J. Tanninen, M. Manttari, and M. Nystrom, “Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions”, *Desalination*, **189**, 92 (2006).
  - Y. S. Zimmermann, C. Niewersch, M. Lenz, Z. Z. Kul, P. F. X. Corvini, A. Schaffer, and T. Wintgens, “Recycling of indium from CIGS photovoltaic cells: Potential of combining acid-resistant nanofiltration with liquid-liquid extraction”, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 13412 (2014).
  - S. T. Weinman, E. M. Fierce, and S. M. Husson, “Nanopatterning commercial nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **209**, 646 (2019).
  - M. H. Liu, G. H. Yao, Q. B. Cheng, M. Ma, S. C. Yu, and C. J. Gao, “Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1,3,6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP)”, *J. Membr. Sci.*, **415**, 122 (2012).
  - Microdynnadir, Product specification, <https://www.microdyn-nadir.com/flat-sheet-membrane-data-sheets>.
  - A. Technology, Data sheets, <http://www.amsmembrane.com/en/products/data-sheets>.
  - W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Third ed., Wiley, 1995.
  - B. M. Jun, S. H. Kim, S. K. Kwak, and Y. N. Kwon, “Effect of acidic aqueous solution on chemical and physical properties of polyamide NF membranes”, *Appl. Surf. Sci.*, **444**, 387 (2018).
  - C. R. Kemnitz and M. J. Loewen, ““Amide resonance” correlates with a breadth of C-N rotation barriers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2521 (2007).
  - S. Mahesh, K. C. Tang, and M. Raj, “Amide bond activation of biological molecules”, *Molecules*, **23**, 2615 (2018).
  - J. E. McMurry, *Organic Chemistry*, Cengage Learning (2015).
  - Q. Ma, P. J. Shuler, C. W. Aften, and Y. Tang, “Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **121**, 69 (2015).
  - J. I. Mujika, J. M. Mercero, and X. Lopez, “Water-promoted hydrolysis of a highly twisted amide: Rate acceleration caused by the twist of the amide bond”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4445 (2005).
  - Q. P. Wang, A. J. Bennet, R. S. Brown, and B. D. Santarsiero, “Distorted amides as models for activated peptide N-C(O) units.3. synthesis, hydrolytic profile, and molecular-structure of 2,3,4,5-tetrahydro-2-oxo-1,5-propanobenzazepine”, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5757 (1991).
  - H. S. Shin, Y. D. Jung, S. P. Hong, and J. Y. Koo, “Acid resistant nanomembrane and the preparing method”, Toray Chemical Korea Co., Ltd, *Korean Patent*, 10-1899053 (2018).
  - V. Somayaji and R. S. Brown, “Distorted amides as models for activated peptide N-C=O units produced during enzyme-catalyzed acyl transfer-reactions .1. The mechanism of hydrolysis of 3,4-dihydro-2-oxo-1,4-ethanoquinoline and 2,3,4,5-tetrahydro-2-oxo-1,5-ethanobenzazepine”, *J. Org. Chem.*, **51**, 2676 (1986).
  - B. M. Jun, H. K. Lee, Y. I. Park, and Y. N. Kwon, “Degradation of full aromatic polyamide NF membrane by sulfuric acid and hydrogen halides: Change of the surface/permeability properties”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **162**, 1 (2019).
  - 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).
  - B.-M. Jun, H. K. Lee, and Y.-N. Kwon, “Acid-catalyzed hydrolysis of semi-aromatic polyamide NF membrane and its application to water softening and antibiotics enrichment”, *Chem. Eng. J.*, **332**, 419 (2018).

25. J. E. Cadotte, R. J. Petersen, R. E. Larson, and E. E. Erickson, "New thin-film composite seawater reverse-osmosis membrane", *Desalination*, **32**, 25 (1980).
26. E. M. V. Wagner, B. D. Freeman, M. M. Sharma, M. A. Hickner, and S. J. Altman, "Polyamide desalination membrane characterization and surface modification to enhance fouling resistance", *Sandia National Laboratories*, SAND2010-5540 (2010).
27. M. Stolov and V. Freger, "Membrane charge weakly affects ion transport in reverse osmosis", *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **7**, 440 (2020).
28. H. G. Park and Y. N. Kwon, "Investigation on the factors determining permeate pH in reverse osmosis membrane processes", *Desalination*, **430**, 147 (2018).
29. W. Z. Yu, T. Liu, J. Crawshaw, T. Liu, and N. Graham, "Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH", *Water Res.*, **139**, 353 (2018).
30. J. J. Qin, M. H. Oo, H. W. Lee, and B. Coniglio, "Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process", *J. Membr. Sci.*, **232**, 153 (2004).
31. J. J. Qin, M. H. Oo, and B. Coniglio, "Relationship between feed pH and permeate pH in reverse osmosis with town water as feed", *Desalination*, **177**, 267 (2005).