



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0074687
(43) 공개일자 2019년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 71/56 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0176228
(22) 출원일자 2017년12월20일
심사청구일자 2019년03월19일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
한단비
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
송근원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
정순성

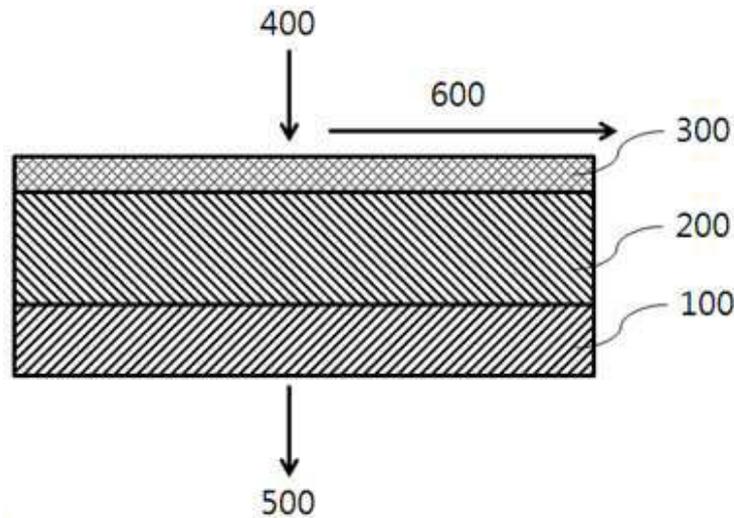
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 수처리 분리막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 수처리 분리막

(57) 요약

본 명세서는 (A) 다공성 지지체의 온도를 24℃ 내지 60℃로 조절하는 단계; (B) 상기 다공성 지지체 상에 방향족 아민 화합물, 및 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제를 포함하는 수용액을 도포하여 수용액층을 형성하는 단계; 및 (C) 상기 수용액층 상에 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액을 도포하여 계면중합 반응에 의해 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 수처리 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/44 (2013.01)

신정규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(72) 발명자

곽봉주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

우승택

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 다공성 지지체의 온도를 24℃ 내지 60℃로 조절하는 단계;
- (B) 상기 다공성 지지체 상에 방향족 아민 화합물, 및 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제를 포함하는 수용액을 도포하여 수용액층을 형성하는 단계; 및
- (C) 상기 수용액층 상에 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액을 도포하여 계면중합 반응에 의해 폴리이미드 활성층을 형성하는 단계
- 를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제의 함량은 상기 수용액을 기준으로 0.01wt% 내지 5wt%인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 지지체의 온도를 조절하는 단계는, 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 이용하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 지지체의 온도를 30℃ 내지 60℃로 조절하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 아민 화합물은 m-페닐렌디아민(mPD), p-페닐렌디아민, 1,2,4-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 2-클로로-1,4-페닐렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물은 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 방향족 아민 화합물의 함량은 상기 수용액을 기준으로 0.1wt% 내지 15wt%인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물의 함량은 상기 유기용액을 기준으로 0.1wt% 내지 0.5wt%인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

청구항 10

32,000ppm의 NaCl 수용액을 800psi, 4.5L/min의 유량으로 통과시켰을 때 염제거율이 99.6% 이상이고 투과유량이

20GFD 이상인 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 따라 제조된 수처리 분리막.

청구항 11

청구항 10에 따른 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈.

청구항 12

청구항 11에 따른 수처리 모듈을 1 이상 포함하는 수처리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 수처리 분리막의 제조방법, 이에 의하여 제조된 수처리 분리막, 상기 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈 및 상기 수처리 모듈을 포함하는 수처리 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수질환경의 심각한 오염과 물 부족으로 인해 새로운 수자원 공급원을 개발하는 것이 시급한 당면 과제로 대두되고 있다. 수질환경 오염에 대한 연구는 양질의 생활 및 공업용수, 각종 생활하수 및 산업폐수 처리를 목표로 하고 있으며, 에너지 절약의 장점을 지닌 분리막을 이용한 수처리 공정에 대한 관심이 고조되고 있다. 또한, 가속화되고 있는 환경 규제의 강화는 분리막 기술의 활성화를 앞당길 것으로 예상된다. 전통적인 수처리 공정으로는 강화되는 규제에 부합하기 힘들으나, 분리막 기술의 경우 우수한 처리효율과 안정적인 처리를 보장하기 때문에 향후 수처리 분야의 주도적인 기술로 자리매김할 것으로 예상된다.

[0003] 액체분리는 막의 기공에 따라 정밀여과(Micro Filtration), 한외여과(Ultra Filtration), 나노여과(Nano Filtration), 역삼투(Reverse Osmosis), 침석, 능동수송 및 전기투석 등으로 분류된다. 그 중에서 역삼투 방법은 물은 투과하지만, 염에 대해서는 불투과성을 보이는 반투막을 사용하여 탈염작업을 하는 공정을 말하는 것으로 염이 녹아 있는 고압수가 반투막의 한쪽 면에 유입될 때, 염이 제거된 순수가 낮은 압력으로 다른 쪽 면으로 나오게 된다.

[0004] 구체적으로, 이러한 수처리 분리막의 대표적인 예로는, 폴리아미드계 수처리 분리막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 수처리 분리막의 염제거율이나 투과유량을 높이는 것에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 특허 공개 제10-2015-0016475호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 수처리 분리막의 제조방법, 이에 의하여 제조된 수처리 분리막, 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈 및 수처리 모듈을 포함하는 수처리 장치에 대하여 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 명세서의 일 실시상태는, (A) 다공성 지지체의 온도를 24℃ 내지 60℃로 조절하는 단계; (B) 상기 다공성 지지체 상에 방향족 아민 화합물, 및 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제를 포함하는 수용액을 도포하여 수용액층을 형성하는 단계; 및 (C) 상기 수용액층 상에 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액을 도포하여 계면중합 반응에 의해 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는, 32,000ppm의 NaCl 수용액을 800psi, 4.5L/min의 유량으로 통과시켰을 때 염 제거율이 99.6% 이상이고 투과유량이 20GFD 이상인 전술한 수처리 분리막의 제조방법에 따라 제조된 수처리 분리막을 제공한다.

[0009] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는, 전술한 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

[0010] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는, 전술한 수처리 모듈을 1 이상 포함하는 수처리 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은, 다공성 지지체의 온도를 제어한 후에, 방향족 아민 화합물 및 첨가제를 포함하는 수용액을 도포함으로써, 다공성 지지체 내로 수용액 내의 방향족 아민 화합물 및 첨가제의 확산도가 증가하여 수처리 분리막의 염제거율 및 투과유량의 향상이 가능하다.

[0012] 또한, 수용액층에 포함된 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기를 포함하는 첨가제를 통해, 폴리아미드 활성층 형성 후 건조 과정에서 다공성 지지체 또는 폴리아미드 활성층의 기공 수축(pore shrinkage)을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0015] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0016] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0017] 본 명세서의 일 실시상태는, (A) 다공성 지지체의 온도를 24℃ 내지 60℃로 조절하는 단계; (B) 상기 다공성 지지체 상에 방향족 아민 화합물, 및 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제를 포함하는 수용액을 도포하여 수용액층을 형성하는 단계; 및 (C) 상기 수용액층 상에 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액을 도포하여 계면중합 반응에 의해 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0018] 수처리 분리막의 성능 중 투과유량을 향상시키기 위해서는 일반적으로 폴리아미드 활성층의 가교 밀도(cross-linking density)를 낮춰주어야 한다. 이때, 투과유량과 염제거율은 일반적으로 상충(trade-off) 관계에 있기 때문에 투과유량이 높아지면 염제거율의 감소가 일어나게 된다. 따라서, 고유량의 분리막 개발시 기존 염제거율 감소 없이 유량을 향상시키는 것이 중요하다.

[0019] 이에 따라, 본 발명자들은 다공성 지지체의 온도를 제어한 후에, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액을 도포함으로써, 다공성 지지체 내로 방향족 아민 화합물의 확산도를 증가시켜 염제거율을 향상시켰다. 또한, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기를 갖는 첨가제를 도입하여, 폴리아미드 활성층 형성 후 건조과정에서 다공성 지지체 또는 폴리아미드 활성층의 기공 수축(pore shrinkage)을 방지하였다.

[0020] 구체적으로 다공성 지지체의 온도를 상온(20℃ 내지 23℃)보다 높게 제어하는 경우, 다공성 지지체의 함침성이 향상된다. 따라서, 수용액 중 방향족 아민 화합물 및/또는 친수성 첨가제가 다공성 지지체로 함침되어 분리막의 염제거율을 높이고, 동시에 투과유량도 향상된 수처리 분리막을 얻을 수 있다.

[0021] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체의 온도를 조절하는 단계는 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 이용할 수 있다. 구체적으로 롤투롤 공정에서 사용되는 롤의 온도를 제어하는 방법을 이용할 수 있다. 상기 롤의 온도를 제어하는 방법으로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 롤 내부에 열수가 통하여 온도를 제어할 수 있는 물을 사용하거나, 온도 조절이 가능한 자켓이 구비된 롤을 사용하는 방법을 들 수 있다.

[0022] 한편, 지지체의 온도를 제어하기 위해, 열수에 직접적으로 지지체를 노출시켜 수행시키는 경우, 지지체가 담지

하고 있는 수분율 또는 지지체의 구조 등의 물성이 온도변화에 따라 급격히 변화할 수 있다. 이에 따라, 본 발명자들은 지지체의 온도를 제어하기 위한 방법으로, 지지체를 간접적으로 열에 노출시킬 수 있는 롤투롤 공정을 이용하였다.

- [0023] 또한, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액의 온도를 높이는 경우, m-페닐렌디아민(mPD)과 같은 방향족 아민 화합물이 산화되어 폴리아미드 활성층 형성이 어렵다. 반면, 본 명세서의 일 실시상태와 같이 롤투롤 공정을 이용하여, 상기 다공성 지지체의 온도를 상온보다 높게 제어하는 경우, 다공성 지지체의 함침성이 향상되고, 수용액 중 방향족 아민 화합물 및/또는 친수성 첨가제가 다공성 지지체로 함침되어 분리막의 염제거율을 높이고, 동시에 투과유량도 향상된 수처리 분리막을 얻을 수 있다.
- [0024] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체의 온도를 24℃ 내지 60℃로 조절할 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체의 온도를 30℃ 내지 60℃로 조절하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 상기 다공성 지지체의 온도를 40℃ 내지 60℃로 조절할 수 있다.
- [0025] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있다. 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸렌, 폴리메틸클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 고분자 재료로서 폴리설폰을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제는 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제는 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하여 친수성이 크다. 구체적으로 상기 첨가제는 친수성 첨가제일 수 있다.
- [0028] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 첨가제는 다공성 지지체에 함침되거나 수용액층에 포함되어 폴리아미드 활성층에 포함되고, 폴리아미드 활성층 형성 후 건조 과정에서 다공성 지지체 또는 폴리아미드 활성층의 기공 수축(pore shrinkage)을 방지할 수 있다. 궁극적으로 수처리 분리막의 내구성을 높이고, 동시에 투과유량을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제는 구체적으로 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2 이상일 수 있다.
- [0030] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제가 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 폴리비닐알코올을 포함하는 경우, 상기 첨가제의 중량평균분자량은 100g/mol 내지 1,200g/mol일 수 있다. 바람직하게는 200g/mol 내지 1,000g/mol일 수 있고, 보다 바람직하게는 400g/mol 내지 950g/mol일 수 있다.
- [0031] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 함량은 상기 수용액을 기준으로 0.01wt% 내지 5wt%일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 첨가제의 함량은 상기 수용액을 기준으로 0.1wt% 내지 5wt%일 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 최종 제조된 분리막의 염제거율 및 투과유량이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층은 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액과 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 통하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액층과 상기 유기용액의 접촉시, 상기 다공성 지지체의 표면에 코팅된 방향족 아민 화합물과 다관능성 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면중합에 의해 폴리아미드를 생성하고, 다공성 지지체에 흡착되어 박막이 형성된다. 상기 접촉 방법에 있어서, 침지, 스프레이 또는 코팅 등의 방법을 통해 폴리아미드 활성층을 형성할 수도 있다.
- [0033] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 다공성 지지체를 준비하고, 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계 이전, 즉 방향족 아민 화합물 및 첨가제를 포함하는 수용액을 다공성 지지체 상에 도포하기 이전에, TEACSA(triethylammonium camphorsulfonate)와 같은 첨가물질을 더 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 방향족 아민 화합물은 수처리 분리막 제조에 사용되는 방향족 아민 화합물이라면 그 종류를 제한하지 않으나, 구체적인 예를 들면, m-페닐렌디아민(mPD), p-페닐렌디아민, 1,2,4-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 2-클로로-1,4-페닐렌디아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선

택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로는, m-페닐렌디아민(mPD)이 바람직하다.

- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수용액 전체 중량을 기준으로, 상기 방향족 아민 화합물의 함량은 0.1wt% 내지 15wt%일 수 있다. 바람직하게는 0.1wt% 내지 10wt%일 수 있다. 상기 방향족 아민 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 수처리 분리막 활성층 형성시 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액과의 반응이 원활하게 이루어지고, 방향족 아민 화합물이 수용액에 안정적으로 용해될 수 있다.
- [0036] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 방향족 아민 화합물 및 첨가제를 포함하는 수용액은 계면활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성, 양이온성, 음이온성 및 양쪽성 계면활성제 중에서 선택될 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 계면활성제는 소듐 라우릴 설페이트(SLS); 알킬 에테르 설페이트류; 알킬 설페이트류; 올레핀 술포네이트류; 알킬 에테르 카르복실레이트류; 술포석시네이트류; 방향족 술포네이트류; 옥틸페놀 에톡실레이트류; 에톡시화 노닐페놀류; 알킬 폴리(에틸렌 옥사이드); 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 공중합체; 옥틸 글루코시드 및 데실 말토시드 등의 알킬 폴리글루코시드류; 세틸 알코올, 올레일 알코올, 코카미드 MEA, 코카미드 DEA, 알킬 히드록시 에틸 디메틸 암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드, 세틸트리메틸 암모늄 클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드 및 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드 등의 지방산 알코올류; 및 알킬 베타인류 중 선택되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 계면활성제는 SLS, 옥틸페놀 에톡실레이트류 또는 에톡시화 노닐페놀류일 수 있다.
- [0038] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 계면활성제의 함량은 상기 수용액에 대하여 0.005wt% 내지 0.5wt%일 수 있다.
- [0039] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 방향족 아민 화합물 및 첨가제를 포함하는 수용액층을 형성하는 단계는 특별히 한정하지 않으며, 다공성 지지체 위에 수용액층을 형성할 수 있는 방법이라면 제한하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 지지체 상에 방향족 아민 화합물 및 첨가제를 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 분무, 도포, 침지 또는 적하 등을 들 수 있다.
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수용액층은 필요에 따라 과잉의 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액을 제거하는 단계를 추가적으로 거칠 수 있다. 상기 다공성 지지체 상에 형성된 수용액층은 지지체 상에 존재하는 수용액이 지나치게 많은 경우에는 불균일하게 분포할 수 있는데, 수용액이 불균일하게 분포하는 경우에는 이후의 계면중합에 의해 불균일한 활성층이 형성될 수 있다. 따라서, 상기 지지체 상에 수용액층을 형성한 후에 과잉의 수용액을 제거하는 것이 바람직하다. 상기 과잉의 수용액 제거는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들면, 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 또는 압축 물 등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 2개 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0042] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물의 함량은 다관능성 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액에 대하여 0.1wt% 내지 0.5wt%일 수 있다. 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 최종 제조된 분리막의 염제거율 및 투과유량이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0043] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기용액은 유기용매를 더 포함할 수 있고, 상기 유기용매로는 계면중합 반응에 참여하지 않는 것이 바람직하며, 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 탄소수가 5 내지 12인 알칸 및 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 사이클로헥산, IsoPar(Exxon), IsoPar G(Exxon), ISOL-C(SK Chem) 및 ISOL-G(Exxon) 등이 사용될 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기용매는 유기용액에 대하여 99.5wt% 내지 99.9wt% 포함할 수 있다. 상기 유기용매가 상기 범위를 만족하는 경우, 최종 제조된 분리막의 염제거율 및 투과유량이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0045] 본 명세서의 일 실시상태는, 32,000ppm의 NaCl 수용액을 800psi, 4.5L/min의 유량으로 통과시켰을 때 염제거율이 99.6% 이상이고 투과유량이 20GFD(gallon/ft²/day) 이상인 전술한 수처리 분리막의 제조방법에 따라 제조된

수처리 분리막을 제공한다.

- [0046] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리 분리막의 염제거율은 99.6% 이상일 수 있고, 바람직하게는 99.68% 이상일 수 있고, 더 바람직하게는 99.74% 이상일 수 있다.
- [0047] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리 분리막의 투과유량은 20GFD 이상이고, 바람직하게는 20GFD 내지 25GFD일 수 있고, 더 바람직하게는 20.5GFD 내지 25GFD 일 수 있다. 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 수처리 분리막의 투과유량은 21GFD 내지 25GFD일 수 있다.
- [0048] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 도시한 것이다. 구체적으로, 도 1은 부직포(100), 다공성 지지체(200) 및 폴리아미드 활성층(300)이 순차적으로 구비된 수처리 분리막을 도시한 것으로서, 폴리아미드 활성층(300)으로 염수(400)가 유입되어, 정제수(500)가 부직포(100)를 통하여 배출되고, 농축수(600)는 폴리아미드 활성층(300)을 통과하지 못하고 외부로 배출된다. 구체적으로 상기 다공성 지지체(200)의 온도는 24℃ 내지 60℃로 조절된다. 또한, 상기 다공성 지지체(200) 및/또는 상기 폴리아미드 활성층(300) 내에 전술한 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제가 포함될 수 있다. 다만, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은 도 1의 구조에 한정되지 않으며, 추가의 구성이 더 포함될 수 있다.
- [0049] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리 분리막의 두께는 100 μ m 이상 250 μ m 이하일 수 있다. 상기 수처리 분리막의 두께가 100 μ m 이상인 경우에는 분리막의 투과유량 및 염제거율이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있고, 250 μ m 이하인 경우에는 분리막의 염제거율이 감소되는 현상을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0050] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체의 두께는 60 μ m 내지 150 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 필요에 따라 조절될 수 있다. 또한, 상기 다공성 지지체의 기공 크기는 1nm 내지 500nm인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리 분리막은 정밀 여과막(Micro Filtration), 한외 여과막(Ultra Filtration), 나노 여과막(Nano Filtration) 또는 역삼투막(Reverse Osmosis) 등으로 이용될 수 있으며, 구체적으로 역삼투막으로 이용될 수 있다.
- [0052] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 전술한 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.
- [0053] 상기 수처리 모듈의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 그 예에는 판형(Plate & Frame) 모듈, 관형(Tubular) 모듈, 중공사형(Hollow & Fiber) 모듈 또는 나선형(Spiral wound) 모듈 등이 포함된다. 또한, 상기 수처리 모듈은 전술한 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 포함하는 한, 그 외의 기타 구성 및 제조 방법 등은 특별히 한정되지 않고, 이 분야에서 공지된 일반적인 수단을 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0054] 한편, 본 명세서의 일 실시나 상태에 따른 수처리 모듈은 염제거율 및 투과유량이 우수하며, 화학적 안정성이 우수하여 가정용/산업용 정수 장치, 하수 처리 장치, 해당수 처리 장치 등과 같은 수처리 장치에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0055] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 전술한 수처리 모듈을 1 이상 포함하는 수처리 장치를 제공한다.
- [0056] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0057] **<실시예 : 수처리 분리막의 제조>**
- [0058] **<실시예 1>**
- [0059] DMF(N,N-디메틸포름아미드)에 18wt%의 폴리설폰 고형분을 넣고 80℃에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상을 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 μ m 내지 100 μ m 두께의 부직포 위에 150 μ m 두께로 캐스팅하였다. 그런 다음, 캐스팅된 부직포를 물에 넣어 다공성 폴리설폰 지지체를 제조하였다. 이 때, 지지체의 폭은 400nm로 제조하였다.
- [0060] 이후, 물 내부를 통하는 열수의 온도를 25℃로 설정하여 약 10초 동안 상기 다공성 폴리설폰 지지체를 물과 접촉시켜 지지체의 온도를 24℃로 조절하였다.
- [0061] 그 후, 전체 수용액에 대하여 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에

틸렌글리콜을 포함하는 수용액을 상기 다공성 폴리설폰 지지체 상에 도포하여 수용액층을 형성하였다. 나아가, 도포시 발생한 여분의 수용액을 에어 나이프를 이용하여 제거하였다.

- [0062] 상기 수용액층 상에 전체 유기용액에 대하여 0.3wt%의 트리메조일클로라이드(TMC) 및 유기용매(IsoPar G)를 포함하는 유기용액을 도포하였다. 그리고, 95℃에서 액상 성분이 모두 증발할 때까지 건조한 후, 초순수 증류수(DIW)로 세척하여 수처리 분리막을 제조하였다. 이 때, 분리막의 폭은 380nm로 제조하였다.
- [0063] <실시예 2>
- [0064] 실시예 1에서, 롤 내부를 통하는 열수의 온도를 25℃로 설정하는 것 대신, 롤 내부를 통하는 열수의 온도를 50℃로 설정하여 약 10초 동안 상기 다공성 폴리설폰 지지체를 롤과 접촉시켜 지지체의 온도를 40℃로 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0065] <실시예 3>
- [0066] 실시예 1에서, 롤 내부를 통하는 열수의 온도를 25℃로 설정하는 것 대신, 롤 내부를 통하는 열수의 온도를 70℃로 설정하여 약 10초 동안 상기 다공성 폴리설폰 지지체를 롤과 접촉시켜 지지체의 온도를 60℃로 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0067] <실시예 4>
- [0068] 실시예 1에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 2wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0069] <실시예 5>
- [0070] 실시예 2에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 2wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0071] <실시예 6>
- [0072] 실시예 3에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 2wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0073] <실시예 7>
- [0074] 실시예 1에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 6wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0075] <실시예 8>
- [0076] 실시예 2에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 6wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0077] <실시예 9>
- [0078] 실시예 1에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 10wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0079] <실시예 10>
- [0080] 실시예 2에서, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 수용액 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 10wt%의 글리세린을 포함하는 수용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0081] <비교예 1>

[0082] 실시예 1에서, 상기 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD) 및 0.1wt%의 중량평균분자량 1,000g/mol인 폴리에틸렌글리콜 대신, 5wt%의 메타페닐렌디아민(mPD)만 포함하는 수용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0083] <비교예 2>

[0084] 비교예 1에서, 물 내부를 통하는 열수의 온도를 25℃로 설정하는 것 대신, 물 내부를 통하는 열수의 온도를 50℃로 설정하여 약 10초 동안 상기 다공성 폴리설폰 지지체를 물과 접촉시켜 지지체의 온도를 40℃로 조절하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0085] <비교예 3>

[0086] 비교예 1에서, 물 내부를 통하는 열수의 온도를 25℃로 설정하는 것 대신, 물 내부를 통하는 열수의 온도를 70℃로 설정하여 약 10초 동안 상기 다공성 폴리설폰 지지체를 물과 접촉시켜 지지체의 온도를 60℃로 조절하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[0087] <실험예 : 수처리 분리막의 성능 평가>

[0088] <실험예 1>

[0089] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 7에 의하여 제조된 수처리 분리막에 대하여, 32,000ppm의 NaCl 수용액을 800psi, 4.5L/min의 유량으로 1시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25℃에서 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과유량(flux: GFD(gallon/ft²/day))을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전과 후의 염 농도를 분석하여 염제거율(Rejection)을 계산한 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0090]

구분	지지체 온도 (℃)	첨가제 종류	첨가제 함량 (wt%)	분리막 성능	
				염제거율(%)	투과유량(GFD)
실시예 1	24	폴리에틸렌글리콜	0.1	99.69	20.55
실시예 2	40	폴리에틸렌글리콜	0.1	99.78	21.21
실시예 3	60	폴리에틸렌글리콜	0.1	99.80	22.01
실시예 4	24	글리세린	2	99.68	21.18
실시예 5	40	글리세린	2	99.74	23.74
실시예 6	60	글리세린	2	99.75	24.10
실시예 7	24	글리세린	6	99.51	23.54
실시예 8	40	글리세린	6	99.45	24.01
실시예 9	24	글리세린	10	99.39	26.98
실시예 10	40	글리세린	10	99.01	28.44
비교예 1	24	-	-	99.70	18.55
비교예 2	40	-	-	99.72	19.01
비교예 3	60	-	-	99.72	19.18

[0091] 상기 표 1의 결과에 따르면, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은 다공성 지지체의 온도를 조절한 후, 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제가 포함된 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액을 이용하여 형성됨으로써, 다공성 지지체의 함침성이 향상되어, 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1 보다 염제거율이 향상되고 투과유량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 실시예 1 및 4와 비교예 1을 비교하면, 상온의 다공성 지지체를 사용하는 경우, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 친수성 첨가제를 포함하는 실시예 1 및 4는, 첨가제를 포함하지 않은 비교예 1에 비해 투과유량이 각각 약 11%, 약 14% 이상 상승함을 확인할 수 있었다.

[0093] 실시예 2, 3, 5 및 6과 비교예 2 및 3을 비교하면, 다공성 지지체를 상온보다 높은 온도로 조절하고, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 친수성 첨가제를 포함하는 실시예 2, 3, 5 및 6의 경우, 첨가제 없이 다공성 지지체의 온도만 승온한 비교예 2 및 3에 비하여, 염제거율이 높아지고 동시에 투과유량이 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0094] 특히, 실시예 2 및 3과 비교예 1을 비교하면, 다공성 지지체를 상온보다 높은 온도로 조절하고, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 친수성 첨가제를 포함하는 실시예 2 및 3의 경우, 상온의 다공성 지지체에 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1에 비하여, 염제거율이 각각 0.08%, 0.1% 상승하였고, 투과유량은 각각 14%, 18% 이상 상승하였다.

[0095] 또한, 실시예 5 및 6과 비교예 1을 비교하면, 다공성 지지체를 상온보다 높은 온도로 조절하고, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 친수성 첨가제를 포함하는 실시예 5 및 6의 경우, 상온의 다공성 지지체에 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1에 비하여, 염제거율이 각각 0.04%, 0.05% 상승하였고, 투과유량은 각각 28%, 30% 이상 상승하였다.

[0096] 실시예 4 및 5와 실시예 7 및 8을 비교하면, 동일한 온도조건에서, 방향족 아민 화합물을 포함하는 수용액에 친수성 첨가제를 2wt% 포함하는 실시예 4 및 5의 경우, 친수성 첨가제를 6wt% 포함하는 실시예 7 및 8에 비하여, 투과유량은 비슷한 수준에서 염제거율이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0097] 또한, 실시예 4 및 5와 실시예 7 내지 10을 비교하면, 친수성 첨가제를 5wt%를 초과하여 첨가하게 되면, 염제거율이 하락하고, 특히 다공성 지지체의 온도를 상온에서 올려줄수록 염제거율의 하락폭이 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 적정량의 첨가제를 첨가해야 염제거율을 향상시키는 데 기여함을 확인할 수 있었다.

[0098] 결과적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은, 다공성 지지체의 온도를 제어한 후에, 방향족 아민 화합물 및 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제를 포함하는 수용액을 도포함으로써, 다공성 지지체 내로 방향족 아민 화합물 및 첨가제의 확산도가 증가하여 수처리 분리막의 염제거율 및/또는 투과유량이 향상될 수 있다.

[0099] <실험예 2>

[0100] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 수처리 분리막에 대하여, 분리막 내의 첨가제 잔류량을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

구분	지지체의 온도(℃)	수처리 분리막 내 첨가제 잔류량(mg/m ²)
실시예 1	24℃	30
실시예 2	40℃	55
실시예 3	60℃	103
비교예 1	24℃	0
비교예 2	40℃	0
비교예 3	60℃	0

[0102] 상기 표 2의 결과에 따르면, 실시예 1 내지 3에 따른 수처리 분리막은 다공성 지지체의 온도를 상온보다 높게 조절함으로써, 단위 분자당 1개 이상의 히드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 첨가제의 다공성 지지체의 함침성이 향상되어, 최종 제조된 수처리 분리막 내에 잔류하는 첨가제의 함량이 증가하여, 염제거율이 상승하고, 투과유량이 향상된다.

[0103] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범주에 속한다.

부호의 설명

- [0104] 100: 부직포
- 200: 다공성 지지층
- 300: 폴리아미드 활성층
- 400: 염수
- 500: 정제수

600: 농축수

도면

도면1

