



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0039918  
 (43) 공개일자 2016년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 71/56* (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)  
*B01D 69/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0133226  
 (22) 출원일자 2014년10월02일  
 심사청구일자 2015년11월05일

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

(72) 발명자  
**전병호**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**유혜인**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**정순성**

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막**

**(57) 요약**

본 명세서에는 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막에 관한 것이다.

(72) 발명자  
**이영주**  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**신정규**  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 지지체의 일면에 폴리아미드 층을 형성하는 단계; 및

상기 폴리아미드 층의 일면에 히드록시기를 포함하는 용매를 가압하에 접촉시키는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 폴리아미드 층을 형성하는 단계는 상기 다공성 지지체 상에 아민 수용액 층을 형성하는 단계; 및

상기 아민 수용액 층 상에 유기 용액을 적가하는 단계를 포함하는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 아민 수용액 층은 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine) 및 트리에틸아민(TEA:triethylamine)으로부터 선택되는 1 이상의 아민 화합물, 캄파술포산(CSA: campharsulfonic acid) 및 용매를 포함하는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 유기 용액은 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC: 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride) 및 용매를 포함하는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 1종 또는 2종 이상의 상기 히드록시기를 포함하는 용매가 물과 혼합되어 수용액으로 사용되는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 히드록시기를 포함하는 용매는 수용액에 대하여 20중량% 내지 100중량% 포함되는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 히드록시기를 포함하는 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌 글라이콜 및 글리세린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2이상을 포함하는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 히드록시기를 포함하는 용매의 접촉은 코팅, 도포, 분무 또는 분사에 의하여 수행되는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 히드록시기를 포함하는 용매의 접촉은 30mL/min 내지 70mL/min으로 가압 코팅에 의하여 수행되는 것인 역삼투 분리막의 제조방법.

#### 청구항 10

청구항 1 내지 9 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되고, 미반응 유기물의 함량은  $700\text{mg/m}^2$  미만인 것인 역삼투 분리막.

#### 청구항 11

다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면에 구비된 폴리아미드 층을 포함하고, 미반응 유기물의 함량은  $700\text{mg}/\text{m}^2$  미만인 것인 역삼투 분리막.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 명세서는 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반투과성막으로 격리된 두 용액 사이에서 용매가 용질의 농도가 낮은 용액에서 높은 용액쪽으로 분리막을 통과하여 이동하는 현상을 삼투 현상이라고 하며, 이때 용매의 이동으로 용질의 농도가 높은 용액 측에 작용하는 압력을 삼투압이라고 한다. 그런데 삼투압보다 높은 외부 압력을 걸어주면 용매는 용질의 농도가 낮은 용액 쪽으로 이동하게 되는데, 이 현상을 역삼투라고 한다. 역삼투의 원리를 이용하여 압력 구배를 구동력으로 해서 반투과성막을 통해 각종 염이나 유기 물질을 분리해낼 수 있다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 역삼투 분리막은 분자 수준의 물질을 분리하고, 염수 또는 해수에서 염을 제거하여 가정용, 건축용 및 산업용 용수를 공급하는데 사용되고 있다.

[0003] 역삼투 분리막이 갖추어야 할 기능으로서 가장 중요한 것은 분리막을 경계로 높은 염배제율을 가지는 것과 비교적 낮은 압력에서도 용매의 높은 투과유량을 유지하는 것이다. 이를 위하여 분리막의 기계적 강도를 유지하기 위한 다공성 지지체 상에 염을 제거하기 위한 얇은 활성층을 형성하여 높은 투과유량을 유지하면서 염배제율이 우수한 역삼투 분리막이 제안되었다. (미국 특허 등록 제4,277,344호)

[0004] 미국 특허 등록 제4,277,344호에 개시된 역삼투 분리막의 대표적인 실시예로는, 폴리아미드계 역삼투 분리막을 들 수 있으며, 폴리아미드계 역삼투 분리막은 미세 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다. 보다 구체적으로는, 부직포 위에 폴리스폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성하고, 이 미세 다공성 지지체를 메타-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine, MPD) 수용액에 침지시켜 메타-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine, MPD)층을 형성하고, 이를 다시 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC: 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride) 유기 용매에 침지 혹은 코팅시켜 메타-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine, MPD)층을 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC:1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드 층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다. 비극성 유기 용액과 극성 유기 용액을 접촉시킴으로써 상기 중합은 그 계면에서만 일어나 매우 두께가 얇은 폴리아미드 활성층을 형성한다. 활성층 상의 미반응된 방향족 아민은 염소와 산화 반응을 일으키고, 그로 인하여 활성층을 더 이상의 산화반응으로부터 안정화시킨다.

[0005] 그러나 상기 제시된 역삼투 분리막은 시간에 따른 내염소성의 감소 정도가 빨라 막의 교체 주기가 짧은 문제점이 있다. 따라서 역삼투 분리막의 내염소성의 감소 정도를 늦추기 위하여 활성층의 비표면적을 늘리기 위한 방법이 제시되었다. 일본 특허 공개 평10-337454호에는 역삼투 분리막의 스킨층의 비표면적을 크게 하도록 활성층 형성 후 산성 용액에 담가 스킨층의 표면을 울퉁불퉁하게 하거나 주름을 넣는 것이 개시되었으며, 한국 특허 공개 제1998-0068304호에는 역삼투 복합막 제조 후 강산으로 후 처리하여 표면 조도를 증가시키는 방법이 개시되었다.

[0006] 그러나, 일본 특허 공개 평10-337454호에 개시된 것처럼, 산성 용액에 활성층이 형성된 분리막을 침지시키면 분리막의 표면이 음전하를 띠게 되어, 양전하를 띤 오염 물질이 분리막에 부착됨으로써 분리막의 투과율을 낮추는 문제점이 있으므로 전기적으로 중성을 띤 고분자로 분리막 표면을 코팅하는 별도의 후처리 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

[0007] 또한, 한국 특허 공개 제1998-0068304호에 개시된 방법은, 역삼투 분리막 표면에 음전하가 생기는 문제점을 극복하기 위하여 폴리아미드 복합막을 산처리하여 표면 조도를 증가시킨 후에 다시 아민 수용액과 할라이드 화합물로 표면에 2차 코팅을 하는 방법을 사용하는 것으로서, 마찬가지로 별도의 후처리 공정이 필요한 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 등록 제4,277,344호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평10-337454호
- (특허문헌 0003) 한국 특허 공개 제1998-0068304호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 명세서는 역삼투 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 역삼투 분리막을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 다공성 지지체의 일면에 폴리아미드 층을 형성하는 단계; 및
- [0011] 상기 다공성 지지체 및 폴리아미드 층에 히드록시기를 포함하는 용매를 가압하에 접촉시키는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 제조방법으로 제조되고, 미반응 유기물의 함량이  $700\text{mg/m}^2$  미만인 역삼투 분리막을 제공한다.
- [0013] 본 명세서의 다른 실시상태에 따르면, 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면에 구비된 폴리아미드 층을 포함하고, 미반응 유기물의 함량은  $700\text{mg/m}^2$  미만인 역삼투 분리막을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0014] 본 명세서의 몇몇 실시상태에 따르면, 전술한 역삼투 분리막의 제조방법에 의하여 잔류 유기물 함량이 적고, 염 배제율 및 수투과율이 우수한 역삼투 분리막을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0016] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0017] 본 명세서에 있어서, 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.
- [0018] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 다공성 지지체의 일면에 폴리아미드 층을 형성하는 단계; 및
- [0019] 상기 다공성 지지체 및 폴리아미드 층에 히드록시기를 포함하는 용매를 가압하에 접촉시키는 단계를 포함하는 역삼투 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 상기 실시상태에 따르면, 역삼투 분리막의 제조 시, 다공성 지지체의 일면에 폴리아미드 층을 형성한 후, 히드록시기 함유 용매를 상기 다공성 지지체 및 폴리아미드 층에 접촉시킴으로써 미반응 잔류 유기물을 용해시켜 제거할 수 있다. 특히, 상기 접촉을 가압의 조건하에서 수행함으로써 히드록시기 함유 용액을 다공성 지지체 내부까지 충분히 확산시킴으로써, 폴리아미드 층뿐만 아니라, 다공성 지지체 내부에 잔존하고 있는 미반응 유기물까지 충분히 용해할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체의 일면에 폴리아미드 층을 형성하는 단계는 계면 중합을 이용할 수 있다. 예컨대, 상기 폴리아미드 층을 형성하는 단계는 상기 다공성 지지체 상에 아민 수용액 층을 형성하는 단계; 및 상기 아민 수용액 층 상에 유기 용액을 적가하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 아민 수용액 층 상에 적가되는 유기 용액으로는 상기 아민 수용액과 계면 중합하여 폴리아미드를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 아실 할라이드 화합물을 포함한다.

- [0022] 일 예에 따르면, 상기 다공성 지지체 상에 아민 수용액 층을 형성한 후, 상기 아민 수용액 층을 도포한 다공성 지지체를 이동시키면서, 아실 할라이드 화합물을 함유한 유기 용액의 액적을 일정한 시간 간격으로 상기 아민 수용액 층 상에 적가하여 계면 중합을 통해 폴리아미드 층을 형성한다.
- [0023] 예컨대, 상기 다공성 지지체는 부직포 및 상기 부직포의 적어도 일면에 구비된 고분자층을 포함한다.
- [0024] 상기 다공성 지지체의 재료는 고분자가 사용될 수 있으며, 고분자로는 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리메틸펜텐(polymethylpentene), 폴리메틸클로라이드(polymethyl chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 다공성 지지체의 재료는 고분자가 사용될 수 있으며, 구체적으로, 상기 고분자로는 폴리술폰(polysulfone)일 수 있다.
- [0025] 상기 부직포 및 상기 부직포의 적어도 일면에 구비된 고분자층의 두께는 필요에 따라 조절될 수 있으며, 상기 부직포의 두께는 60 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m 일 수 있고, 상기 부직포의 적어도 일면에 구비된 고분자 층의 두께는 20 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m 일 수 있다.
- [0026] 상기 다공성 지지체의 기공 크기는 1nm 내지 500nm 인 것이 바람직하다. 기공 크기가 500nm 초과일 경우에는 코팅층이 기공 사이로 스며들어 균일한 구조를 형성하기 어렵고, 기공 크기가 1nm 미만일 경우에는 상기 아민 수용액이 침투되기 어렵기 때문에 균일한 구조의 형성이 바람직하지 못하다.
- [0027] 이러한 다공성 지지체는 막의 기계적 강도를 증진시키기 위해 폴리에스테르 등의 부직포 상에 전술한 고분자를 캐스팅하여 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0028] 상기 다공성 지지체의 두께는 필요에 따라 조절될 수 있으며, 예컨대 80 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m 일 수 있다.
- [0029] 상기 아민 수용액 층은 아민 화합물, 캄파술폰산(CSA:campharsulfonic acid) 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 아민 화합물은 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine) 및 트리에틸아민(TEA:triethylamine)으로부터 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 아민 수용액 층은 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine) 및 트리에틸아민(TEA:triethylamine)으로부터 선택되는 1 이상의 아민 화합물, 캄파술폰산(CSA:campharsulfonic acid) 및 용매를 포함할 수 있다
- [0031] 상기 아민 화합물은 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine)인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 용매는 물 및 아이소프로필알코올(IPA)로부터 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 일 예에 따르면, 상기 아민 수용액 층의 조성은 아민 화합물이 0.5중량% 내지 8중량%이고, 물이 40중량% 내지 90중량%이며, 캄파술폰산(CSA:campharsulfonic acid)이 2중량% 내지 5중량%이고, 이소프로필알코올(IPA)이 0 내지 40중량%이나, 이에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 다공성 지지체 상에 아민 수용액 층을 형성하는 방법으로 바 코팅(bar coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 침지, 도포 또는 피복법이 통상적으로 사용되나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 유기 용액은 상기 아민 수용액과 계면 중합하여 폴리아미드를 형성할 수 있는 재료를 포함하는 용액을 의미한다. 예컨대 상기 유기 용액은 아실 할라이드 화합물 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 아실 할라이드 용액으로는 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC:1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)이 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 유기 용액은 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC:1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride) 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 용매는 헥산일 수 있다.
- [0039] 상기 유기 용액의 조성은 상기 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC: 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)가 0.03중량% 내지 0.2중량%이고, 상기 헥산이 99.80중량% 내지 99.97중량%일 수 있다.
- [0040] 상기 유기 용액을 적가할 때, 스포이드, 주사기, 분사 노즐 등이 사용될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 히드록시기를 포함하는 용매는 1종 또는 2 종 이상의 혼합물이

사용될 수 있으며, 필요에 따라 수용액에 포함된다.

- [0042] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 히드록시기를 포함하는 용매는 수용액에 대하여 20중량% 내지 100중량% 포함된다.
- [0043] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 히드록시기를 포함하는 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌 글라이콜 및 글리세린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 또는 2 이상을 포함하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 히드록시기를 포함하는 용매의 접촉은 코팅, 도포, 분무 또는 분사에 의하여 수행되나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 히드록시기를 포함하는 용매의 접촉은 가압의 조건하에서 수행된다. 일 예에 따르면, 가압의 조건 하에서의 접촉은 가압식 도포 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0046] 상기 히드록시기를 포함하는 용매를 가압 코팅하여 다공성 지지체 및 폴리아미드 층에 잔류하고 있는 미반응 유기물을 충분히 용해할 수 있고, 다공성 지지체 내로 충분히 확산시킬 수 있다.
- [0047] 상기 가압 코팅은 잉크젯 코팅(inkjet coating), 캐필러리 코팅(capillary coating), 바 코팅(bar coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 플라즈마 중합 코팅(plasma polymerization coating), 스퍼터링 코팅(sputtering coating), 증발 코팅(evaporation coating), 화학 증착 코팅 (chemical vapor deposition coating) 또는 iCVD 코팅(initiated chemical vapor deposition coating) 등을 단독 또는 혼합하여 사용이 가능하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 층의 일면에 히드록시기를 포함하는 용매를 30mL/min 내지 70mL/min으로 가압 코팅한다.
- [0049] 상기 히드록시기를 포함하는 용매를 40mL/min 내지 60mL/min로 가압 코팅하는 것이 바람직하며, 히드록시기를 포함하는 용매를 50mL/min으로 가압 코팅하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0050] 상기 히드록시기를 포함하는 용매를 30mL/min 미만으로 가압 코팅하면 용매가 폴리아미드 층 및 다공성 지지체에 충분하게 도포되지 못하여, 잔류물을 제거하지 못하는 단점이 있고, 70mL/min 초과로 가압 코팅하면 과량이 도포되어 흘러내리는 단점이 있다.
- [0051] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제조방법으로 제조된 역삼투 분리막 중 미반응 유기물의 함량은 700mg/m<sup>2</sup> 미만이다.
- [0052] 상기 미반응 유기물의 함량은 당 기술분야에 알려진 기기를 사용해 분석할 수 있다. 예컨대, UV 분광기, 가스 크로마토그래프/질량 분석계(GC/MS: Gas chromatography/mass spectrometry) 등을 사용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 미반응 유기물의 100 ppm 부터 600 ppm까지 표준용액을 만든 후, UV 분광기로 흡광도를 측정한다. 각 농도별 흡광곡선의 영역을 적분하여, 농도 대비 흡광도를 나타내는 1차 검량직선을 구한 후, 제조한 역삼투 분리막을 5cm × 24cm로 잘라내어 용액에 미반응 유기물을 용출하여 역삼투 분리막 내에 함유하고 있는 미반응 유기물의 양을 계산한다.
- [0054] 상기 미반응 유기물이란, 상기 폴리아미드 층의 제조 과정에서 첨가된 재료 중 폴리아미드로 중합되지 않고 미반응 상태로 남아 있는 유기물을 의미한다. 상기 미반응 유기물은 폴리아미드 이외의 유기물로 표현될 수 있다.
- [0055] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 미반응 유기물은 아민의 단량체를 포함한다.
- [0056] 상기 아민 단량체는 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine), 트리에틸아민(TEA:triethylamine) 및 캄파솔폰산(CSA:campharsulfonic acid)으로 이루어진 군으로부터 1종 또는 2종이상을 포함하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 아민 단량체는 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine)일 수 있다.
- [0058] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 역삼투압 800psi에서 32,000ppm 농도의 염을 포함하는 용액이 전술한 본 명세서의 실시상태에 따른 역삼투 분리막을 통과할 때의 유속은 25GFD 내지 35GFD이다.
- [0059] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 역삼투 분리막의 염배제율을 염을 포함하는 용액의 농도를 기

준으로 99.3% 내지 99.6%이다.

- [0060] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면에 구비된 폴리아미드 층을 포함하고, 미반응 유기물의 함량은  $700\text{mg}/\text{m}^2$  미만인 역삼투 분리막을 제공한다.
- [0061] 상기 미반응 유기물은 상기 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 일면에 구비된 폴리아미드 층에 포함될 수 있다.
- [0062] 상기 다공성 지지체, 폴리아미드 층 및 미반응 유기물은 전술한 본 명세서의 실시상태에서 설명한 내용이 적용될 수 있다.
- [0063] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 역삼투 분리막은 역삼투압 800psi에서 32,000ppm 농도의 염을 포함하는 용액이 통과할 때의 유속은 25GFD 내지 35GFD이다.
- [0064] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 염을 포함하는 용액이 역삼투 분리막을 통과할 때의 염배제율은 염을 포함하는 용액의 농도를 기준으로 99.3% 내지 99.6%이다.
- [0065] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0066] **역삼투 분리막의 제조방법**

[0067] <제조예>

[0068] 폴리에스테르 재질의  $100\mu\text{m}$  부직포 위에 제조한 폴리술포를 캐스팅하였다. 상기 폴리술포를 캐스팅하기 위하여 N,N-디메틸포름아미드(DMF:N,N-Dimethylformamide)용액에 18중량% 폴리술포 고체를 넣고 80 내지 85℃ 에서 12 시간 이상 녹인 후 균일한 액상이 얻어지면 부직포 위에  $45\mu\text{m}$  폴리술포를 캐스팅하였다. 상기 준비된 다공성 폴리술포 지지체를 이용하여 역삼투 분리막을 제조하였다. 폴리술포 지지체는 1차로 2중량% 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine), 1중량% 트리에틸아민(TEA:triethylamine) 2.3중량% 캄파술포산(CSA:campharsulfonic acid)를 포함하는 수용액층이 코팅된 후 지지체 상의 과잉의 수용액은 과잉 용액 제거 롤러 (25psi roller)를 이용하여 제거하였다. 다음으로 헥산(Hexane) 용매(SigmaAldrich.)에 0.2중량% 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC:1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)를 함유하는 유기 용액을 상기 코팅된 지지체 표면에 도포 방식을 이용하여 1차로 연속 적가하고 연이어 유기 용액을 2차로 연속 적가하여 이를 건조함으로써 역삼투 분리막을 얻었다.

[0069] 초기 염배제율과 초기 투과 유량은 32,000ppm의 염화나트륨 수용액을 4.5L/min의 유량으로 25℃ 에서 측정하였고 막 평가에 사용한 역삼투 분리막 셀 장치는 평판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치를 포함하여 구성되었다. 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과 면적은  $28\text{cm}^2$  이었다. 세척한 분리막을 투과셀에 설치한 다음 평가 장비의 안정화를 위하여 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비 운전을 실시하였다. 이후, 32,000ppm 염화나트륨 수용액으로 교체하여 압력과 투과유량이 정상상태에 이를 때까지 1시간 정도 장비 운전을 실시한 후, 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 유량을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후 염 농도를 분석하여 염배제율을 계산하였다.

[0070] 제조된 역삼투 분리막의 잔류물의 양을 분석하기 위하여 UV 분광기를 사용하였다. 역삼투 분리막 내 잔류 유기물 중 가장 많은 양을 차지하는 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine)를 100ppm 부터 600ppm까지 표준용액을 만든 후, 흡광도를 측정하였다. 각 농도별 흡광곡선의 영역을 적분하여, 농도 대비 흡광도를 나타내는 1차 검량직선을 구하였다. 이후, 제조한 역삼투 분리막을  $5\text{cm} \times 24\text{cm}$ 로 잘라, 용액에 잔류물을 용출하여 역삼투 분리막 내에 함유하고 있는 잔류 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine)의 양을 계산하였다.

[0071] **역삼투 분리막의 성능평가**

[0072] <실시예 1>

[0073] 상기 폴리아미드막과 같은 제조 공정을 통하여 역삼투 분리막을 제조하였다. 이때, 건조되어 나오는 역삼투 분리막에 100중량% 에탄올을 50mL/min으로 가압하여 역삼투 분리막 전체에 도포하였다. 제조한 막을 증류수로 세

적하고 이를 각각 32,000ppm 의 NaCl 수용액에서 800psi 압력 하 또는 2,000ppm의 NaCl 수용액에서 250psi 압력하에 성능을 측정하였다. 측정 결과는 표 1에 나타내었다. 또한, 역삼투 분리막 내에 잔류 메타-페닐렌디아민 (MPD:m-phenylenediamine)의 양을 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0074] <실시예 2>

[0075] 건조되어 나오는 역삼투 분리막에 80중량% 에탄올을 50mL/min으로 가압하여 역삼투 분리막 전체에 도포하는 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 역삼투 분리막을 제조 및 평가하였다. 성능 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[0076] <실시예 3>

[0077] 건조되어 나오는 역삼투 분리막에 50중량% 에탄올을 50mL/min으로 가압하여 역삼투 분리막 전체에 도포하는 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 역삼투 분리막을 제조 및 평가하였다. 성능 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[0078] <실시예 4>

[0079] 건조되어 나오는 역삼투 분리막에 20중량% 에탄올을 50mL/min으로 가압하여 역삼투 분리막 전체에 도포하는 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 역삼투 분리막을 제조 및 평가하였다. 성능 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[0080] <비교예 1>

[0081] 역삼투 분리막에 에탄올을 가압하여 역삼투 분리막 전체에 도포하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 역삼투 분리막을 제조하여 막 성능을 평가하였다. 성능 측정결과는 표 1에 나타내었다. 또한 역삼투 분리막 내에 잔류 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenylenediamine)의 양을 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

	32000 PPM / 800 PSI	
	Rejection(%)	Flux(GFD)
실시예1	99.51	32.72
실시예2	99.46	30.37
실시예3	99.44	29.42
실시예4	99.39	28.43
비교예1	99.40	28.21

[0082]

[0083] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 명세서의 역삼투 분리막의 경우 비교예 1에 의하여 만들어진 역삼투 분리막과 비교하여 상대적으로 높은 염배제율과 수투과율 특성을 갖는다. 특히, 실시예 1과 같이 에탄올 100중량%을 사용하였을 경우, 비교예 1과 비교하여 16% 이상 증가된 수투과율을 보여준다.

표 2

	흡광도, 290nm	잔류 MPD 량, mg/m <sup>2</sup>
실시예 1	0.34004	694.22868
비교예 1	0.38333	774.57613

[0084]

[0085]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 명세서의 실시예 1의 역삼투 분리막의 경우 잔류 메타-페닐렌디아민(MPD:m-phenyldiamine)의 양이 비교예 1의 역삼투 분리막과 비교하여 10% 이상 감소하였음을 보여준다.