



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월26일
(11) 등록번호 10-1139145
(24) 등록일자 2012년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 69/02 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0135615
(22) 출원일자 2005년12월30일
 심사청구일자 2010년05월07일
(65) 공개번호 10-2007-0071832
(43) 공개일자 2007년07월04일
(56) 선행기술조사문헌
 KR1020040089886 A*
 KR1020050047029 A*
 KR1020050091841 A*
 KR1020050009129 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 효성
 서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
(72) 발명자
 모치준
 경기도 고양시 일산구 마두동 757번지
 이정재
 서울시 광진구 구의3동 현대 프라임아파트 3-601호
 김윤식
 서울 강서구 염창동 243-3 삼성 하나로아파트 101동 202호
(74) 대리인
 김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 문영준

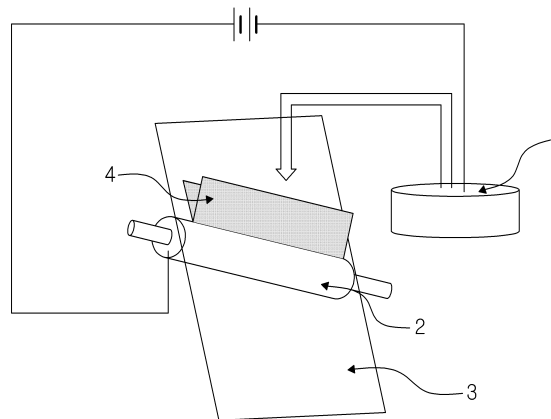
(54) 발명의 명칭 **은나노입자를 포함하는 친수성 비대칭 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 내오염성이 우수한 비대칭 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 상전환에 의한 평막 제조단계에서 항구적인 막의 친수화를 위하여 은나노 입자를 분리막 표면의 고분자 내에 함침, 고정시키는 것을 특징으로 하는 우수한 투수량, 내오염성, 내미생물성을 가지는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조 방법에 관한 것이다.

이와 같은 우수한 투과유량, 내오염성, 내미생물성을 가지는 본 발명의 분리막은 특히, 막결합형 활성슬러지법에 적용될 경우 막오염이 현격히 감소하는 효과를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 용액에 질산은을 첨가한 후 이를 상전환법에 의하여 평막 형태로 제조하는 단계;를 포함하는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조방법에 있어서, 상기 상전환법에 의하여 평막을 제조하는 단계는

상기 고분자 용액에 질산은을 첨가하는 단계;

상기 질산은이 첨가된 고분자 용액을 음(-)으로 하전시켜 질산은을 이온화시키면서 부직포에 캐스팅하는 단계;

상기 캐스팅된 고분자용액을 양(+)으로 하전된 물을 통과시키면서 은나노입자를 평막 표면에 함침, 고착시키는 단계; 및

상기 은나노입자가 함침,고착된 캐스팅된 고분자 용액을 비용매에 함침시켜 여과막을 형성하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 고분자용액을 구성하는 고분자는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택된 것이고, 그 함량은 전체 고분자 용액 내에서 10~25중량%범위 내인 것을 특징으로 하는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 고분자 용액은 여과막의 기공 크기를 조절하기 위하여 기공조절제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 질산은은 고분자에 대하여 0.01~5 중량% 첨가하는 것을 특징으로 하는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0006] 본 발명은 내오염성이 우수한 비대칭 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 상전환에 의한 평막 제조단계에서 항구적인 막의 친수화를 위하여 은나노 입자를 분리막 표면의 고분자 내에 함침, 고정시키는 것을 특징으로 하는 우수한 투수량, 내오염성, 내미생물성을 가지는 비대칭 한외 여과막 및 정밀 여과막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0007] 일반적으로 비대칭 한외여과막은 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 셀룰로오스아세테이트 등을 고분자 소재로 하여

상전환법에 의해서 제조된다. 이러한 비대칭막은 다공성 지지층과 선택적 분리를 가능하게 하는 스킨층이 하나의 소재로 이루어진 통합형 비대칭 구조로 이루어진 구조를 가진다.

[0008] 한편, 셀룰로오스아세테이트를 제외한 대부분의 막 재질은 소수성이므로 이를 소재로하여 제조된 한외여과막 등은 일반적으로 막 자체의 내 화학성, 강도 등에서는 셀룰로오스아세테이트 막에 비하여 우수하나 여과성능이 낮고 막 오염이 심하게 일어나는 단점을 가진다.

[0009] 이러한 단점을 극복하기 위하여 소수성인 막 재질을 친수화하기 위한 기술이 여러 가지 방법으로 시도되어 왔다. 대표적인 방법으로는 (1)소수성 막에 글리세린 등의 난휘발성 수용성 다가 알코올을 흡착시키는 방법, (2)소수성 막에 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올 등의 수용성 고분자 물질을 흡착시키는 방법 (일본 공개특허공보 소63-31501호 등), (3) 소수성 막에 친수성 고분자를 고정화하는 방법, 소수성 막의 표면에 아크릴아미드 등의 친수성 모노머를 화학적으로 결합시키는 방법 (일본 공개특허공보 평2-59032호 등), (4) 물을 함유한 상태에서 막에 방사선을 조사하여 친수성 고분자를 가교 불용화함으로써 막에 고정화하는 방법 (일본 공개특허공보 평4-300636호 등), 막을 건조 상태에서 열처리함으로써 친수성 고분자를 불용화하여 고정화하는 방법 (일본 공개특허공보 평9-103664호 등), (5) 소수성 막의 표면을 술폰화하는 방법 (일본 공개특허공보 소63-54452호 등), (6) 폴리에틸렌글리콜이나 폴리비닐피롤리돈 등의 친수성 고분자 물질과 소수성 폴리머 도프의 혼합물로 막을 만드는 방법 (일본 공개특허공보 소61-93801호 등), (7) 알칼리 수용액 (NaOH, KOH 등) 처리에 의해 막 표면에 친수기를 부여하는 방법 (일본 공개특허공보 소58-93734호 등), (8) 소수성 다공질막을 알코올에 침지한 후, 수용성 폴리머 수용액으로 처리, 건조시킨 후, 열처리나 방사선 등으로 불용화 처리하는 방법 (일본 특허공보 소54-17978호 등) 등이 알려져 있다.

[0010] 이들 중, 상기 (1)~(3)의 방법은, 일반적으로 소수성의 막을 친수화하는 방법으로 오래 전부터 사용되고 있으나, 각 방법에서 사용되는 친수성 부여제는 한번 물에 접촉시키면 소수성 막으로부터 탈리되어 버려, 그 친수성이 상실된다는 문제점이 있다. 또 그 용도에 따라서는 이들 친수성 부여제가 여과액에 혼합되는 것이 기피되는 경우도 있다. 상기 (2)가 개량된 방법으로서 상기 (2)의 방법을 실행한 후에 다시 방사선을 조사하거나 가열 처리를 실시하여 이들 친수성 부여제를 물에 녹기 어렵게 하여 막에서 탈리되기 어렵게 하는 방법이 제안되어 있으나, 막 강도의 저하가 유발되거나 그 효과가 아직 충분히 만족할 수 있는 정도의 것이 아닌 것 등의 문제가 있다.

[0011] 또한 상기 (4) 및 (5)의 방법에는, 소수성 막의 친수성이 거의 영구적으로 유지됨과 동시에, 여과액에 친수성 부여제가 용출되지 않는다는 장점이 있으나, 그 처리방법은 비교적 번잡하고 비경제적이라는 문제점이 있다.

[0012] 또한 상기 (6)의 방법도 오래전부터 알려져 있으나, 소수성 막 중의 친수성 고분자 물질의 잔류상태를 조정하는 것이 어렵고, 시간의 경과에 따라 여과특성이 변화되거나, 서서히 친수성 고분자 물질이 용출되는 등의 문제가 있다. 상기 (7)의 방법에 관해서도 처리하는 소재가 한정되는, 알칼리 수용액 처리에 의해 막 강도가 저하되는 등의 문제가 있다. 상기 (8)의 방법에 관해서도, 불용화처리시의 건조나 열처리, 방사선조사 등에 의해 막 강도가 저하되는 등의 문제가 있다.

[0013] 이와 같이 상기 종래기술에서는 여과액으로 친수성 부여제가 용출되는 것이 통상적이고, 이것을 방지하기 위해서는 번잡하고 비경제적인 처리방법을 채용할 수 밖에 없어, 우수한 친수 성능을 갖는 막을 얻는 것은 곤란하였다. 따라서, 친수화 처리에 수반되는 막 소재의 열화, 강도저하 등을 유기하지 않으면서도 간편하고 경제적으로 친수화 처리를 할 수 있는 방법 및 친수화 막의 개발이 요구되는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0014] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 극복하기 위하여 안출된 것으로서,

[0015] 본 발명의 목적은 질산은을 고분자 용액에 첨가한 후 상전환법에 의해 은나노입자를 분리막 표면의 고분자내에 함침, 고착시킴으로써 간편하고 경제적으로 친수화할 수 있는 우수한 투과유량, 내오염성, 및 내미생물성을 가지는 한외여과막 및 정밀여과막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016]

발명의 구성 및 작용

[0017] 상기한 기술적 과제의 해결을 위한 본 발명의 하나의 양상은 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는

단계; 상기 고분자 용액에 질산은을 첨가한 후 이를 상전환법에 의하여 평막 형태로 제조하는 단계;를 포함하는 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 관계한다.

[0018] 본 발명의 다른 양상은 상기 고분자 용액에 여과막의 기공 크기를 조절하기위하여 기공조절제를 추가로 포함하는 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 관계한다.

[0019] 이하에서는 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0020]

[0021] 본 발명은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 구성된 고분자용액에 질산은을 고분자에 대해 0.01 ~ 5 중량% 첨가한 후, 이를 상전환법에 의하여 부직포 위에 캐스팅하고 은나노입자를 분리막 표면에 함침, 고착시키므로써 은나노입자의 용출을 방지하고 간편하게 친수화 처리함을 그 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 비대칭 한외여과막 및 정밀여과막의 제조 방법을 첨부된 도면을 참조하여 더욱 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0023] 도 1은 본 발명의 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 대한 모식도이다.

[0024] 도 1을 참조하면, 고분자용액에 질산은을 고분자에 대해 0.01 ~ 5 중량% 첨가한 후, 고분자용액(1)에 (-)전기를 걸고, 나이프(4) 전단으로 준비된 고분자용액을 이송한 후, 이를 부직포(3) 표면에 도포하면서 캐스팅하여 평막 형태로 제조한다. 이때 부직포 이면과 접촉하는 도체인 물(2)에 (+)전기를 걸어주어 고분자용액 내의 은이온을 부직포의 표면 쪽에 분포하도록 유도한다. 상기한 과정에서 고분자용액 내의 질산은은 (+)은이온과 (-)질산이온으로 이온화되고, 부직포에 캐스팅된 후 (+)로 하전된 물을 지나면서 은이온은 물의 (+)와 척력의 작용으로 코팅의 바깥부분에 위치하며 은나노 입자로서 고분자 내에 함침, 고착되고 질산이온은 고분자용액을 응고시키기 위한 비용매에 용해된다.

[0025] 상기한 비용매 과정은 25~60 ℃의 물에 응고시킨 후, 제조된 한외여과막 및 정밀여과막을 50~90 ℃의 열수로 10~30 시간 처리하여 남아있는 용매를 제거하는 과정을 말하며, 이를 거치고 나면 본 발명에 의한 비대칭 한외여과 및 정밀여과막이 완성되게 된다.

[0026] 본 발명에서 사용되는 고분자 용액은 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 10~25 중량%의 농도가 되도록 용매에 용해시켜 사용한다. 상기 고분자용액에서 고분자의 함량이 10 중량% 미만이면 비대칭막의 물리적 특성이 약해지는 문제가 있고, 25 중량%를 초과하면 용액점도가 너무 커서 캐스팅하기가 곤란하며 기공도가 너무 작아지는 문제가 있다.

[0027] 상기 용매로서는 특별히 한정되는 것은 아니나 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 디메틸술폰(dimethyl sulfoxide) 등을 사용할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에서는 제조되는 여과막의 기공크기를 조절하기 위하여 별도의 첨가제를 추가로 첨가하여 사용할 수 있는 바, 이는 당 분야에서 널리 공지된 방법으로서 목적하는 기공크기에 적합하도록 공지의 기공조절제를 선택하여 적당량 첨가하여 사용하게 된다. 기공조절제로는 기공크기를 키우기 위해서는 여러 분자량의 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(비닐알코올)을 선택 사용할 수 있으며, 기공크기를 줄이기 위해서는 1,4-다이옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 선택하여 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명에서 사용되는 질산은은 통상적으로 구할 수 있는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 이러한 질산은이 대전된 고분자 용액 내에서 이온화되어 발생하는 은이온이 분리막에 고착된 형태인 상기 은나노 입자는 친수성이므로 소수성 막을 친수화시키면서도 고분자로 구성된 분리막에 단단히 고착되어 용출되지 않고, 또한 막의 내오염성 및 미생물 저항성이 우수한 특성을 가진다. 이와 같은 효과는 은(silver)의 탁월한 살균, 항균기능 때문으로, 살균, 항균 효과는 나노 크기의 입자에서는 넓어지는 표면적과 비례해서 증대된다.

[0030] 본 발명에 의하여 제조된 비대칭 한외여과막 및 정밀여과막을 막결합형 활성슬러지법에 적용할 경우 기존의 분리막에 비해서 미생물의 부착에 의한 투과수의 감소가 현저히 줄어들게 된다. 따라서, 미생물의 부착을 억제시키기 위한 멤브레인 바이오 리액터(membrane bio-reactor)로의 사용을 목적으로 하는 평판형 분리막의 제조를

위해 사용할 수 있다.

[0031] 이하 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하나, 이는 설명의 목적을 위한 것으로서 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] [실시예 1]

[0033] 폴리비닐리덴플루오라이드 15 중량%, 폴리비닐피롤리돈 10 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 중량 대비 0.05 중량%의 질산은을 분산시킨 디메틸아세트아마이드 75 중량%를 혼합하여 이루어진 고분자 용액을 제조한 후, 탈포 냉각하여 부직포 위에 300 μm의 두께로 도포하여 50 °C의 물에 응고시켰다. 제조된 정밀여과막을 24시간 60 °C의 물에서 남아있는 용매를 제거한 후 건조하였다.

[0034] [실시예 2]

[0035] 질산은을 폴리비닐리덴플루오라이드 중량 대비 0.1 중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 하여 비대칭 정밀여과막을 제조하였다.

[0036] [실시예 3]

[0037] 질산은을 폴리비닐리덴플루오라이드 중량 대비 0.5 중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 하여 비대칭 정밀여과막을 제조하였다.

[0038] [비교예 1]

[0039] 질산은을 첨가하지 않은 점을 제외하고 실시예 1과 같이 하여 비대칭여과막을 제조하였다.

[0040] [비교예 2]

[0041] 비교예 1의 방법으로 제조된 정밀여과막을 24시간 60°C의 글리세린 3 중량% 수용액에서 남아있는 용매를 제거한 후 건조한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 하여 비대칭 여과막을 제조하였다.

[0042] [물성평가]

[0043] (1) 친수화정도 및 친수성능 유지력

[0044] 상기 실시예 1~3, 비교예 1~2에 의해 제조된 막 표면의 친수화 정도와 친수성능 유지력을 측정하기 위하여 접촉각측정기((주)에스이오, Phoenix 300 plus)로 접촉각을 측정하여 하기의 표 1에 나타내었다. 접촉각은 수평인 물체 표면에 일정 크기의 미세한 물방울을 놓았을 때, 방울 표면과 물체 표면이 이루는 각을 말하는 것으로서, 친수성일수록 접촉각의 크기가 작아진다. 접촉각 측정은 제조된 막을 건조상태에서 측정하여 초기 친수화도를 측정하고 이를 0.1 기압 하에서 48시간 초순수로 여과시킨 후 다시 건조하여 재측정함으로써 친수 성능이 어떻게 유지되는지를 비교하여 보았다.

표 1

구분	접촉각(도)				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
초기	67	67	68	68	53
48시간 여과 후	73	72	70	86	85

[0045]

[0046] 상기의 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 초기 접촉각의 경우 난휘발성 수용성 다가알코올인 글리세린을 첨가한 비교예 2가 은나노입자 및 글리세린을 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 접촉각이 작아 표면이 좀 더 친수화 되어있음을 알 수 있다.

[0047] 반면 질산은(은 나노입자)을 첨가한 실시예 1~3은 비교예 1과 차이가 없었는데 이는 상기 분리막 제조에 기공형

성제로 첨가한 폴리비닐피롤리돈 자체가 친수성이 큰 수용성 고분자로서 은나노입자보다 분리막 친수화에 대한 기여도가 더 컸기 때문에 사료된다.

[0048] 그러나 48시간 통수 후의 접촉각에서는 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 실시예 1~3의 수치가 낮게 측정되어, 상대적으로 다가알코올이나 친수성 고분자에 비하여 친수화도는 낮지만 은나노입자가 분리막에 고정화 되어 용출되지 않음으로써 오히려 실제 분리막의 운전시 높은 친수성을 부여할 수 있음을 알 수 있다.

[0049] (2) 여과성능

[0050] 상기 실시예 1~3 및 비교예1~2로 제조된 막을 초순수로 48시간 여과한 막에 대하여 순수투과속도와 용질배제율을 측정하기 위하여 초순수 및 초순수에 평균입경 0.05 μm의 폴리스타이렌비드(Sigma)를 1000ppm 분산시킨 용액을 원수로 하여 여과성능을 측정하였다. 상기 막을 원수와외의 접촉면적 75 cm²를 갖는 가압형 셀에 장착하여 20 ℃, 1기압 하에서 통수하였다. 투과성능은 초순수를 원수로 하였으며, 여과된 물의 부피를 측정하여 하기의 수학적 식 1에 의하여 순수투과속도를 계산하여 하기의 표 2에 나타내었다.

수학적 식 1

$$\text{순수투과속도}(m^3/m^2day) = \frac{\text{투과량}(m^3)}{\text{막면적}(m^2) \times \text{단위시간}(day)}$$

[0051]

[0052]

[0053] 또한, 여과성능 측정은 원수로 폴리스타이렌비드 분산액을 사용하였으며, UV측정계(Optizen 2120UV)를 사용하여 여과된 물의 폴리스타이렌비드 농도를 측정하여 하기의 수학적 식 2에 의하여 용질배제율을 계산하여 하기의 표 2에 나타내었다.

수학적 식 2

$$\text{용질배제율}(\%) = \frac{(\text{공급액의 농도} - \text{여과액의 농도})}{\text{공급액의 농도}} \times 100$$

[0054]

표 2

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
순수투과속도 (m ³ /m ² day)	3.5	3.6	3.8	3.1	3.1
용질배제율 (%)	97.5	97.2	97.5	97.4	97.5

[0055]

[0056] 상기의 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 용질배제율은 거의 차이가 없었으나 순수투과속도는 질산은(은 나노입자)을 첨가한 실시예 1~3이 약간 높아 같은 용질배제율에서도 좀 더 우수한 투과성능을 보였다.

[0057] (3) 내오염성

[0058] 상기 실시예1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 막으로 막 면적 0.2m²의 침지형 모듈을 제작한 후 분리막 결합형 미생물 반응기에 도입하여 막오염에 의한 투과유량의 감소를 관찰하였다. 미생물 반응기의 미생물 농도(MLSS)는 10,000 ppm으로 유지했으며 실시예 1~3 및 비교예 1~2로 제조된 막 모듈을 동시에 설치, 비교함으로써 원수 성상에 의한 편차를 제거하였으며, 관찰결과는 첨부된 도 2에 나타내었다.

[0059] 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1~2의 경우 막오염에 의한 투과유량 감소가 급격히 진행되는 반면 질산은(은 나노입자)이 첨가된 실시예 1~3의 경우 투과유량 감소가 상당히 지연되어 내오염성이 우수함을 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0060] 상술한 바와 같은 본 발명에 따라 질산은을 고분자용액 내에 함침시킨 후 상전환법으로 비대칭한외여과 및 정밀여과막을 제조할 경우, 친수성인 은나노입자가 분리막 표면에 함침, 고착되어 같은 기공크기의 분리막에 비해 투과수량이 높고 막오염 저항성이 우수한 막을 제조할 수 있으며, 이와 같은 우수한 투과유량, 내오염성, 내미생물성을 가지는 본 발명의 분리막은 특히, 막결합형 활성슬러지법에 적용될 경우 막오염이 현격히 감소하는 효과를 제공할 수 있다.

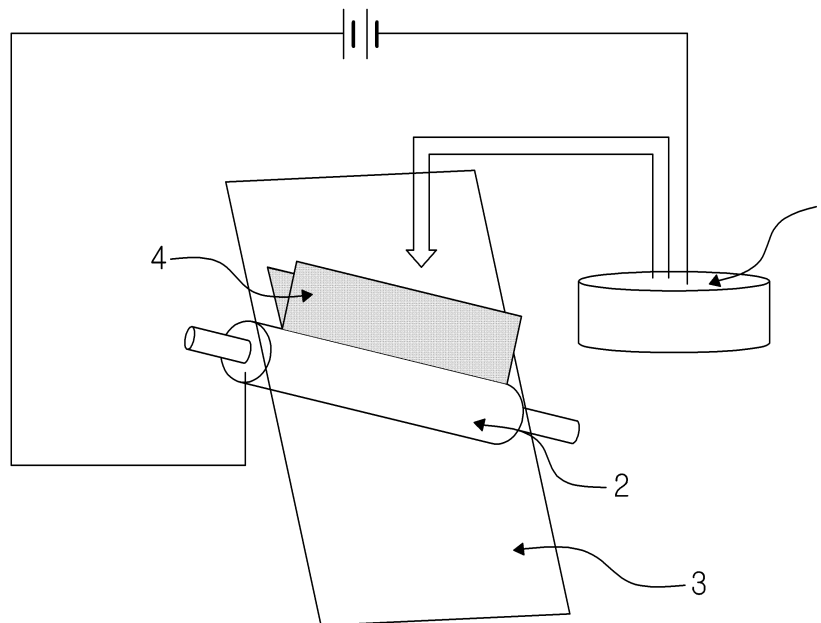
[0061]

도면의 간단한 설명

- [0001] 도 1은 본 발명의 한외여과막 및 정밀여과막의 제조방법에 대한 모식도이다.
- [0002] 도 2는 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따라 제조된 한외여과막 및 정밀여과막의 내오염성을 확인하기 위한 막결합형 미생물 반응조에서의 투과유량의 변화를 나타낸 그래프를 도시한 것이다.
- [0003] * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명
- [0004] 1: 질산은이 포함된 고분자용액 2: 물
- [0005] 3: 부직포 4: 나이프

도면

도면1



도면2

