



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월06일  
(11) 등록번호 10-2041657  
(24) 등록일자 2019년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
     *B01D 71/56* (2006.01)   *B01D 61/00* (2006.01)  
     *B01D 63/00* (2006.01)   *B01D 67/00* (2006.01)  
     *B01D 69/10* (2006.01)   *B01D 71/32* (2006.01)  
     *C02F 1/44* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
     *B01D 71/56* (2013.01)  
     *B01D 61/00* (2013.01)
- (21) 출원번호            10-2015-0170234
- (22) 출원일자            2015년12월01일  
     심사청구일자       2018년02월07일
- (65) 공개번호            10-2017-0064425
- (43) 공개일자            2017년06월09일
- (56) 선행기술조사문헌  
     KR1020140070457 A\*  
     \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
     주식회사 엘지화학  
     서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자  
     김예지  
     대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
     신정규  
     대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
     (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
     정순성

전체 청구항 수 : 총 8 항

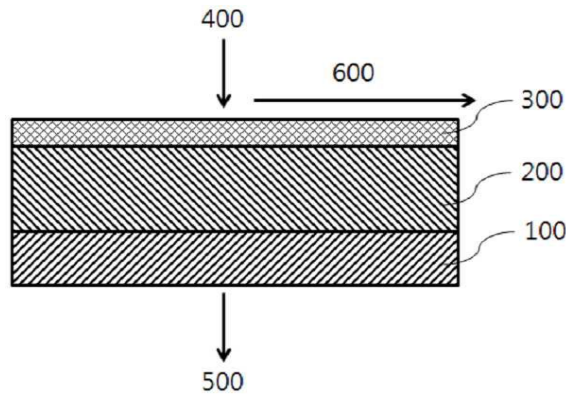
심사관 : 오혜연

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

(57) 요약

본 명세서는 수처리 분리막의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 수처리 분리막, 및 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01D 63/00* (2013.01)  
*B01D 67/0006* (2013.01)  
*B01D 69/10* (2013.01)  
*B01D 71/32* (2013.01)  
*C02F 1/44* (2013.01)  
*B01D 2325/30* (2013.01)

(72) 발명자

**김재홍**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술원

**이영주**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**송근원**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**박성경**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**전형준**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술원

**강혜림**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**곽봉주**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**명세서**

**청구범위**

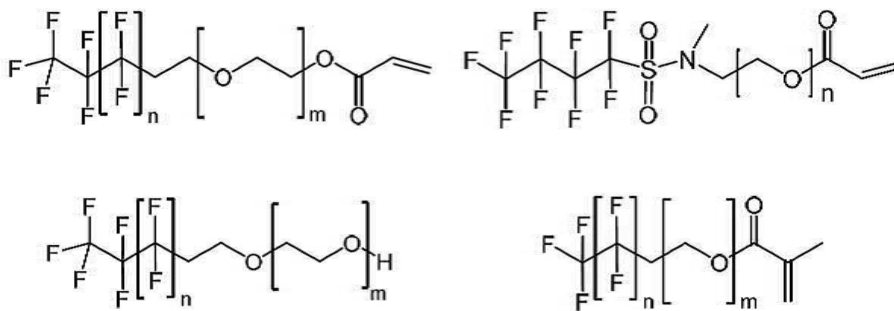
**청구항 1**

다공성 지지체를 준비하는 단계; 및

이민 화합물을 포함하는 수용액 및 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 이용하여, 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 수용액은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 더 포함하는 수처리 분리막의 제조방법으로서,

상기 불소계 계면활성제는 하기 구조식 중 선택되는 것인 수처리 분리막의 제조방법:



상기 구조식에 있어서, n 및 m은 각각 1 내지 10 이하의 정수이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 불소계 계면 활성제는 분자당 5 이상 15 이하의 불소를 함유하는 것인 수처리 분리막의 제조방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 불소계 계면활성제의 농도는 상기 수용액에 대하여 0.0001 wt% 이상 2 wt% 이하인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 불소계 계면활성제의 농도는 상기 수용액에 대하여 0.0001 wt% 이상 0.5 wt% 이하인 것인 수처리 분리막의 제조방법.

**청구항 5**

삭제

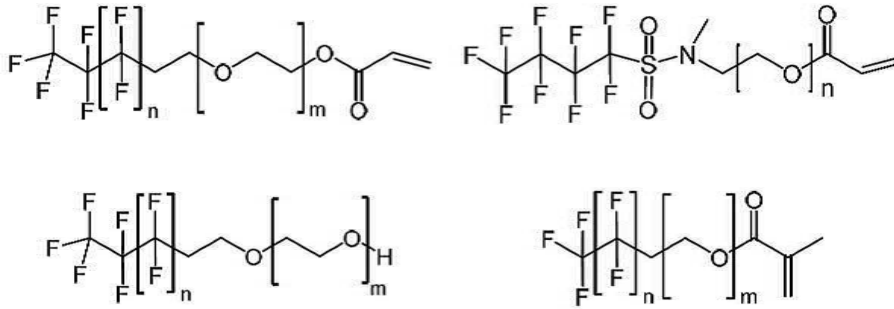
**청구항 6**

다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 구비된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막으로서,

상기 폴리아미드 활성층은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 포함하고,

상기 폴리아미드 활성층 표면의 이상 돌기의 평균 면적은  $0.03 \mu\text{m}^2$  이상  $0.5 \mu\text{m}^2$  이하인 것인 수처리 분리막으로서,

상기 불소계 계면활성제는 하기 구조식 중 선택되는 것인 수처리 분리막:



상기 구조식에 있어서, n 및 m은 각각 1 내지 10 이하의 정수이다.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서,

상기 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은 10° 이상 40° 이하인 것인 수처리 분리막.

**청구항 8**

청구항 6에 있어서,

5 사이클의 CIP 처리 후의 상기 수처리 분리막의 투과유량 변화율은 30 % 이하인 것인 수처리 분리막.

**청구항 9**

청구항 6에 따른 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 명세서는 수처리 분리막의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 수처리 분리막, 및 수처리 분리막을 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

**배경 기술**

[0002] 최근 수질환경의 심각한 오염과 물부족으로 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 힘들다, 분리막 기술의 경우 우수한 처리효율과 안정적인 처리를 보증하기 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] 근래에 들어 전 세계적으로 대략 10억 gal/day 규모의 물이 역삼투법을 통해 탈염화 공정을 거치고 있으며, 1930년대 최초의 역삼투를 이용한 탈염화 공정이 발표된 이후, 이 분야의 반투막 물질에 대한 많은 연구가 수행되었다. 그 중에서도 상업적 성공으로 주류를 이루게 된 것은 셀룰로오스계 비대칭막(Asymmetric membrane)과 폴리아미드계 복합막(Composite membrane)이다. 역삼투막 초기에 개발된 셀룰로오스계막은 운전 가능한 pH 범위가 좁다는 점, 고온에서 변형된다는 점, 높은 압력을 사용하여 운전에 필요한 비용이 많이 든다는 점, 그리고 미생물에 취약하다는 점 등 여러 가지 단점으로 인해 근래에 들어서는 거의 사용되지 않는 추세이다.

[0005] 한편, 폴리아미드계 복합막은, 부직포 위에 폴리실폰층을 형성하여 미세 다공성 지지체를 형성하고, 이 미세 다공성 지지체를 m-페닐렌디아민(m-Phenylene Diamine, 이하, mPD) 수용액에 침지시켜 mPD층을 형성하고, 이를 다시 트리메조일클로라이드(TriMesoyl Chloride, 이하, TMC) 유기용액에 침지 혹은 코팅시켜 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리 아미드 활성층을 형성하는 방법으로 제조되고 있다. 비극성 용액과 극성 용액을 접촉시킴으로써 상기 중합은 그 계면에서만 일어나 매우 두께가 얇은 폴리아미드층을 형성한다. 상기 폴리아미드계 복합막은 기존 셀룰로오스 계열의 비대칭 막에 비하여, pH 변화에 대해 안정성이 높고, 낮은 압력에서 운전 가능하며, 염 제거율이 우수하여, 현재 수처리 분리막의 주종을 이루고 있다.

[0006] 이와 같은 폴리아미드계 복합막의 성능을 높이는 것에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개 공보 10-1999-0019008

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 명세서는 개선된 화학적 내구성을 가지는 수처리 분리막 및 이의 제조방법에 대하여 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 명세서의 일 실시상태는, 다공성 지지체를 준비하는 단계; 및 아민 화합물을 포함하는 수용액 및 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 이용하여, 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 수용액은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 더 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 명세서의 일 실시상태는, 상기 제조방법에 따라 제조된 수처리 분리막을 제공한다.

[0011] 본 명세서의 일 실시상태는, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 구비된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막으로서, 상기 폴리아미드 활성층은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 포함하고, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 이상 돌기의 평균 면적은  $0.03 \mu\text{m}^2$  이상  $0.5 \mu\text{m}^2$  이하인 것인 수처리 분리막을 제공한다.

[0012] 본 명세서의 일 실시상태는, 상기 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

**발명의 효과**

[0013] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 제조방법에 의하여 제조된 수처리 분리막은 우수한 염제거율을 나타낸다.

[0014] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 제조방법에 의하여 제조된 수처리 분리막은 CIP 처리에 따른 성능 하락을 최소화할 수 있다.

[0015] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 제조방법에 의하여 제조된 수처리 분리막은 화학적 내구성이 우수한 장점이 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은 산 또는 염기에 대한 저항력이 우수한 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막을 도시한 것이다.

도 2는 실시예 3에 따라 제조된 수처리 분리막의 폴리아미드 활성층 표면의 확대 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 비교예에 따라 제조된 수처리 분리막의 폴리아미드 활성층 표면의 확대 이미지를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 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.

[0018] 본 명세서에서 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.

[0019] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 명세서의 일 실시상태는, 다공성 지지체를 준비하는 단계; 및 아민 화합물을 포함하는 수용액 및 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 이용하여, 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 수용액은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 더 포함하는 수처리 분리막의 제조방법을 제공한다.

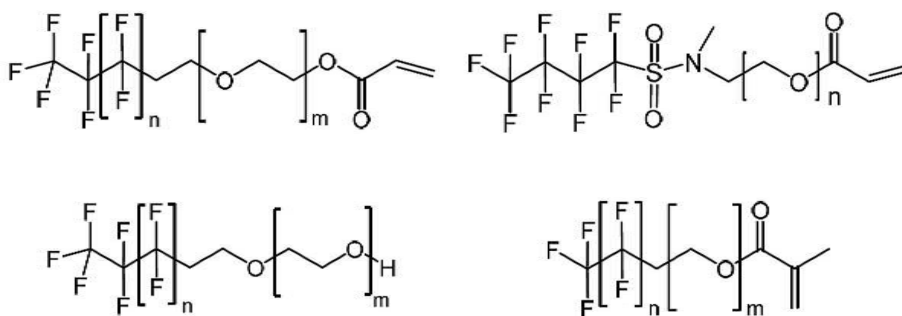
[0021] 상기 불소계 계면활성제는 계면중합을 통하여 형성되는 폴리아미드 활성층 표면의 특성을 변화시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 불소계 계면활성제는 폴리아미드 활성층 표면의 친수성을 감소시켜, 강산 또는 강염기에 대한 폴리아미드 활성층의 내구성을 향상시킬 수 있다. 상기 불소계 계면활성제는 수용액의 표면 장력을 감소시켜 다공성 지지체층 표면에서 수용액의 젖음(wetting)성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 불소계 계면활성제를 포함하는 수용액과 계면중합시 사용되는 유기용액의 계면에서 규칙적으로 배열되어 계면 장력이 감소되고, 상기 불소계 계면활성제에 의하여 수용액 내 아민 화합물의 유기층으로의 확산이 촉진될 수 있다. 이 결과, 폴리아미드 활성층 표면의 잎상 돌기(leaf-like hump)의 면적을 증가시켜 CIP 처리에 대한 저항력을 증가시킬 수 있다. 나아가, 폴리아미드 활성층에 포함된 불소계 계면활성제는 불소 작용기로 인한 표면 친수성 감소로 CIP 처리를 위한 용액에 대한 폴리아미드 활성층의 노출도를 감소시킬 수 있다.

[0022] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 계면 활성제는 분자당 5 이상 15 이하의 불소를 함유할 수 있다.

[0023] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 계면활성제의 농도는 상기 수용액에 대하여 0.0001 wt% 이상 2 wt% 이하일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 계면활성제의 농도는 상기 수용액에 대하여 0.0001 wt 이상 1 wt% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 계면활성제의 농도는 상기 수용액에 대하여 0.0001 wt 이상 0.5 wt% 이하, 또는 0.05 wt% 이상 0.5 wt% 이하일 수 있다.

[0024] 상기 불소계 계면활성제의 농도를 상기 범위 내, 구체적으로 0.5 wt% 이내로 적용하는 경우, 제조된 수처리 분리막의 내화학적 특성이 우수하게 되어, CIP 처리 후에도 성능 변화를 최소화할 수 있다.

[0025] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소계 계면활성제는 하기 구조식 중 선택되는 것일 수 있다.



[0026] 상기 구조식에 있어서, n 및 m은 각각 1 내지 10 이하의 정수이다.

[0027] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 제조방법에 의하여 제조된 수처리 분리막을 제공한다.

[0028] 본 명세서의 일 실시상태는, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 구비된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막으로서, 상기 폴리아미드 활성층은 분자당 5 이상 25 이하의 불소를 함유하는 불소계 계면활성제를 포함하고, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 잎상 돌기의 평균 면적은 0.03  $\mu\text{m}^2$  이상 0.5  $\mu\text{m}^2$  이하인 것인 수처리 분리막을 제공한다.

[0029] 상기 수처리 분리막은 진술한 제조방법에 의하여 제조될 수 있으며, 폴리아미드 활성층 내에 상기 불소계 계면활성제가 잔류해 있을 수 있다.

- [0031] 또한, 상기 폴리아미드 활성층은 계면중합시 상기 불소계 계면활성제에 의하여, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 면적을  $0.03 \mu\text{m}^2$  이상  $0.5 \mu\text{m}^2$  이하로 크게 조절할 수 있다.
- [0032] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은  $0.03 \mu\text{m}^2$  이상  $0.5 \mu\text{m}^2$  이하일 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은  $0.04 \mu\text{m}^2$  이상  $0.25 \mu\text{m}^2$  이하일 수 있다.
- [0033] 상기 불소계 계면활성제 없이 계면중합을 하여 폴리아미드 활성층을 형성하는 경우, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은  $0.01 \mu\text{m}^2$  내지  $0.025 \mu\text{m}^2$ 에 불과하여, 본 명세서에 따른 폴리아미드 활성층의 일상 돌기의 평균 면적보다 현저히 작다.
- [0034] 상기 일상 돌기의 면적이  $0.04 \mu\text{m}^2$  이상  $0.1 \mu\text{m}^2$  이하인 경우, 표면 면적 증가로 인한 CIP 처리를 위한 강산 및 강염기 용액에 대한 저항력 증가하는 장점이 있다.
- [0035] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은  $10^\circ$  이상  $40^\circ$  이하일 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은  $10^\circ$  이상  $30^\circ$  이하, 또는  $10^\circ$  이상  $20^\circ$  이하일 수 있다.
- [0036] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 5 사이클의 CIP 처리 후의 상기 수처리 분리막의 투과유량 변화율은 30 % 이하일 수 있다.
- [0037] 상기 CIP(clean in place) 처리는 일반적으로 수처리 분리막의 재생을 위하여 수행하는 방법으로서, 수처리 분리막을  $25^\circ\text{C}$  내지  $35^\circ\text{C}$  및 pH 13의 분위기에서 2시간 내지 3시간 동안 방치한 후,  $25^\circ\text{C}$  내지  $35^\circ\text{C}$  및 pH 2의 분위기에서 1시간 내지 2시간 동안 방치하는 사이클로 수행될 수 있다. 즉, 상기 CIP 처리는 수처리 분리막의 화학적 내구성을 측정하기 위한 수단으로 사용될 수 있다.
- [0039] 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. 다만, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 분리막은 도 1의 구조에 한정되지 않으며, 추가의 구성이 더 포함될 수 있다.
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있다. 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설피온, 폴리에테르설피온, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸렌, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 고분자 재료로서 폴리설피온을 사용할 수 있다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리아미드 활성층은 아민 화합물을 포함하는 수용액과 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 계면중합을 통하여 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리아미드 활성층은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계; 및 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 통하여 형성될 수 있다.
- [0042] 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층과 상기 유기용액의 접촉시, 상기 다공성 지지체의 표면에 코팅된 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물이 반응하면서 계면 중합에 의해 폴리아미드를 생성하고, 미세 다공성 지지체에 흡착되어 박막이 형성된다. 상기 접촉 방법에 있어서, 침지, 스프레이 또는 코팅 등의 방법을 통해 폴리아미드 활성층을 형성할 수도 있다.
- [0043] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 지지체 위에 수용액층을 형성할 수 있는 방법이라면 제한하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 분무, 도포, 침지, 적하 등을 들 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 수용액층은 필요에 따라 과잉의 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 계면 중합에 의해 불균일한 폴리 아미드 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.

[0045] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액에서 상기 아민 화합물은 수처리 분리막 제조에 사용되는 아민 화합물이라면 그 종류를 제한하지 않으나, 구체적인 예를 든다면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0046] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 아실 할라이드 화합물은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 2 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 화합물군으로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0047] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 탄소수가 5 내지 12인 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 알칸과 같은 물과 섞이지 않는 소수성 액체, 예를 들면, 탄소수가 5 내지 12인 알칸과 그 혼합물인 IsoPar(Exxon), ISOL-C(SK Chem), ISOL-G(Exxon)등이 사용될 수 있으나, 이로써 제한되는 것은 아니다.

[0048] 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.

[0049] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는, 상기 수처리 분리막을 1 이상 포함하는 수처리 모듈을 제공한다.

[0050] 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.

[0051] 한편, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 수처리 모듈은 염제거율 및 투과유량이 우수하며, 화학적 안정성이 우수하여 가정용/산업용 정수 장치, 하수 처리 장치, 해담수 처리 장치 등과 같은 수처리 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

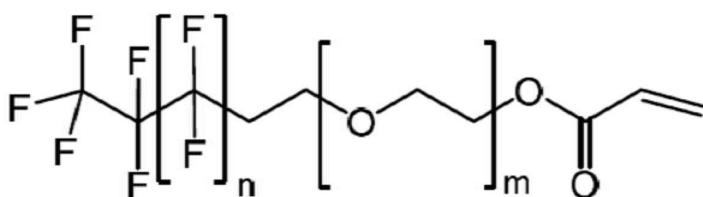
[0053] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0054] [실시예 1]

[0055] DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18중량%의 폴리술폰 고형분을 넣고 80 °C 내지 85 °C에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상을 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 μm 내지 100 μm 두께의 부직포 위에 150 μm 두께로 캐스팅하였다. 그런 다음, 캐스팅된 부직포를 물에 넣어 다공성 폴리술폰 지지체를 제조하였다.

[0056] 상기 방법으로 제조된 다공성 폴리술폰 지지체를 2 wt%의 메타페닐렌디아민 및 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 계면활성제(화학식 1의 n 및 m은 각각 1 내지 10의 정수)를 0.1 wt%로 포함하는 수용액에 2분 동안 담갔다 꺼낸 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25 psi 롤러를 이용하여 제거하고, 상온에서 1분간 건조하였다.

[0057] [화학식 1]



[0058]



- [0059] 그런 다음, 상기 지지체를 ISOL-G(Exxon) 용매를 사용한 0.1 wt%의 트리메조일클로라이드(TMC) 유기 용액에 1분간 담갔다가 꺼내고, 60 °C 오븐에서 10분간 건조하여 100 nm 내지 200 nm 두께의 폴리 아미드 활성층을 갖는 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0060] 실시예 1에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은 0.041  $\mu\text{m}^2$ 였다. 또한, 실시예 1에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은 10.6°였다.
- [0061] **[실시예 2]**
- [0062] 불소계 계면활성제의 농도를 0.25 wt%로 조절한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0063] 실시예 2에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은 0.058  $\mu\text{m}^2$ 였다. 또한, 실시예 2에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은 15.2°였다.
- [0064] **[실시예 3]**
- [0065] 불소계 계면활성제의 농도를 0.5 wt%로 조절한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0066] 실시예 3에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은 0.09  $\mu\text{m}^2$ 였다. 또한, 실시예 3에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은 17.5°였다.
- [0067] 도 2는 실시예 3에 따라 제조된 수처리 분리막의 폴리아미드 활성층 표면의 확대 이미지를 나타낸 것이다.
- [0068] **[비교예]**
- [0069] 수용액에 불소계 계면활성제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [0070] 비교예에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 평균 면적은 0.022  $\mu\text{m}^2$ 였다. 또한, 비교예에 따라 제조된 수처리 분리막에 있어서, 폴리아미드 활성층 표면의 수접촉각은 9.8°였다.
- [0071] 도 3은 비교예에 따라 제조된 수처리 분리막의 폴리아미드 활성층 표면의 확대 이미지를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 2 및 도 3에 따르면, 불소계 계면활성제를 이용한 실시예 3의 경우, 비교예에 비하여 폴리아미드 활성층 표면의 일상 돌기의 면적이 현저히 큰 것을 알 수 있다. 이는 비교예에 따른 수처리 분리막에 대하여, 실시예에 따른 수처리 분리막의 강산 또는 강염기에 대한 내구성이 향상된 것을 의미할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조한 수처리 분리막의 화학적 내구성을 측정하기 위하여, CIP(clean in place) 처리를 수행하였다. 상기 CIP(clean in place) 처리는 일반적으로 수처리 분리막의 재생을 위하여 수행하는 방법으로서, 수처리 분리막을 25 °C 내지 35 °C 및 pH 13의 분위기에서 2시간 내지 3시간 동안 방치한 후, 25 °C 내지 35 °C 및 pH 2의 분위기에서 1시간 내지 2시간 동안 방치하는 사이클로 수행될 수 있다.
- [0076] 상기 비교예 및 실시예에 따라 제조한 수처리 분리막의 염 제거율(Rejection) 및 투과 유량(GFD)을 측정하기 위하여, 평판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치를 포함하여 구성된 수처리 모듈을 이용하였다. 상기 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과 면적은 28  $\text{cm}^2$  이었다. 상기 수처리 분리막을 투과셀에 설치한 다음 평가 장비의 안정화를 위하여 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비 운전 실시하였다. 이후, 2,000 ppm 염화나트륨 수용액을 225 psi, 4.5 L/min의 유량으로 1시간 가량 장비 운전을 실시하여 안정화된 것을 확인한 후, 25 °C에서 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 투과유량(flux)을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후 염 농도를 분석하여 염제거율(Rejection)을 계산하였다.
- [0077] 상기 실시예 및 비교예에 따른 수처리 분리막의 성능은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	초기 성능		5 사이클의 CIP 처리 후의 성능		5 사이클의 CIP 처리 후의 성능 변화율 (%)	
	염제거율 (%)	투과유량 (GFD)	염제거율 (%)	투과유량 (GFD)	염제거율의 변화율	투과유량의 변화율
실시예 1	99.6	19.56	99.55	25.31	-0.05	29.38
실시예 2	99.59	18.78	99.6	23.22	0.01	23.64
실시예 3	99.62	18.3	99.6	20.11	-0.02	9.87
비교예	99.69	19.91	99.62	27.1	-0.07	35.92

[0079] 상기 투과유량의 GFD는  $\text{gallon/ft}^2 \cdot \text{day}$ 를 의미한다.

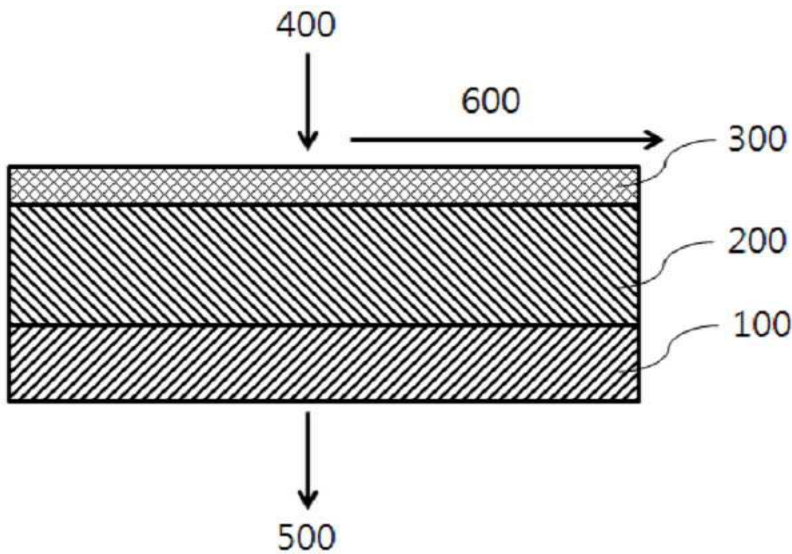
[0080] 상기 표 1의 결과에 따르면, 실시예의 불소계 계면활성제를 이용하여 제조된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막은 비교예에 비하여 CIP 처리 후의 성능 변화율이 현저하게 적은 것을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예에 따른 수처리 분리막은 CIP 처리 후의 투과유량의 변화율이 30 % 이내로서, 우수한 화학적 내구성을 나타내는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

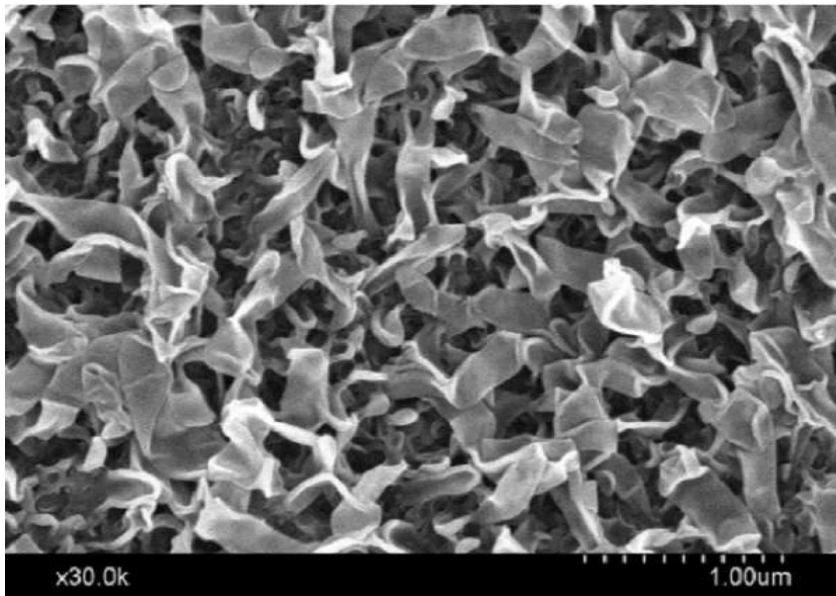
- [0081] 100: 부직포
- 200: 다공성 지지체
- 300: 폴리아미드 활성층
- 400: 염수
- 500: 정제수
- 600: 농축수

도면

도면1



도면2



도면3

