



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102811
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/1251 (2025.05)
B01D 61/025 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2023-0194900

(22) 출원일자 2023년12월28일

심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

남상용

경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위트)

임광섭

전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동, 무선주공아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

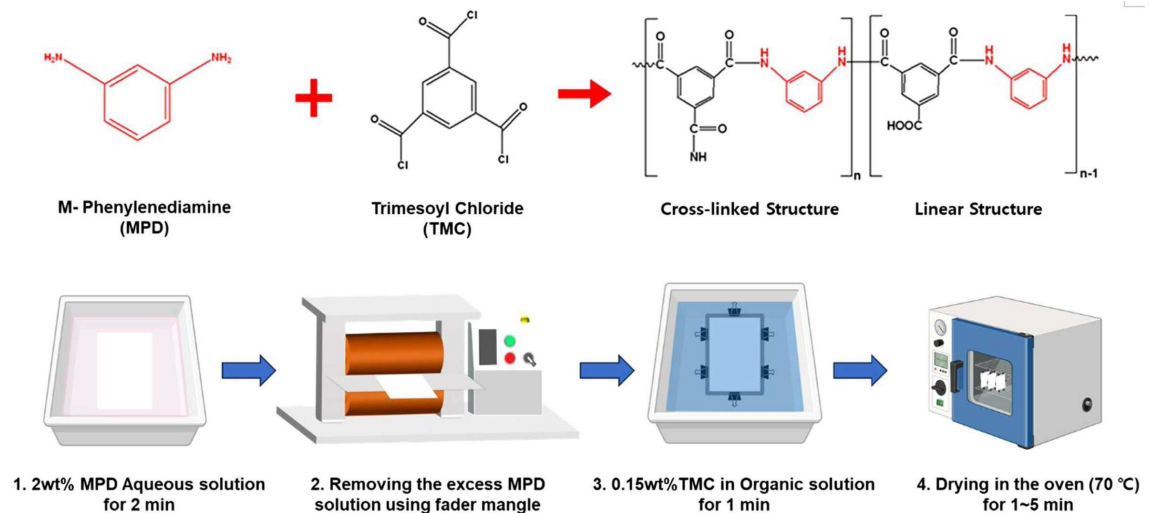
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고투과성 수처리용 역삼투막, 및 이의 제조방법 및 그에 의하여 제조된 수처리용 역삼투막

(57) 요약

본 발명은 역삼투막, 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 염제거율과 수투과성이 모두 향상된 우수한 성능 특성을 구현할 수 있으며, 동시에 해수의 유기물에 대한 내오염성이 우수하므로, 수처리 모듈의 운전시 효율을 증대시킬 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 69/107 (2025.05)

B01D 71/56 (2013.01)

C02F 1/441 (2013.01)

(72) 발명자

권현웅

경상남도 진주시 가좌길78번길 5, 206호 (가좌동)

위자야 게데 헤리 아툼

경상남도 진주시 가좌길48번길 2, 제103호(가좌동)

한성민

경상남도 거제시 옥포대첩로 104 (옥포동, 거제도
남시여행)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366160
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	중점연구소 - 그린에너지융합연구소
기 여 율	40/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185311
과제번호	K_G012001944102
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	1.8LPM 유량과 95% TDS 제거율을 갖는 직수 정수기용 중공사 멤브레인 복합 필터 개
발	
기 여 율	60/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물과 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액이 다공성 고분자 지지체 상에서 계면 중합되어 가교된 것을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 (i) 디아민 단량체 2 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.3 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 2 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 1 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 디아민 단량체는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)이고, 상기 방향족 트리카보닐 모노머는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride)인 것을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 4

(I) 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체를 (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물에 침지하는 단계; 및

(II) 상기 침지한 다공성 고분자 지지체 표면의 잉여 용액을 망글롤러로 제거하고, (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액을 접촉시킨 다음, 2-3 분 동안 60 내지 80 °C 조건에서 경화하는 단계;를 포함하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 혼합물은 (i) 디아민 단량체 2 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.3 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 2 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 1 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 디아민 단량체는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)이고, 상기 방향족 트리카보닐 모노머는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride)인 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 경화온도는 70°C 이고, 경화시간은 3분인 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 역삼투막, 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 다양한 첨가제 및 계면 중합시 경화 온도 및 시간을 제어함으로써, 염 제거율과 수투과도를 향상시키는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난세기에 세계 인구는 4배로 증가한 반면, 세계 물 수요량은 7배로 증가하였으며, 향후 40년 안에 세계 인구는 약 40% 증가할 것이라고 예측되고 있다. 인구와 경제가 확장됨에 따라 생긴 물 부족 현상은 기후변화 및 환경오염으로 인해 전 세계적으로 해결해야 할 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 기존의 담수 자원들은 보호가 필요하고 새로운 수자원들이 개발되어야 하며 이를 위해 더 나은 수처리 기술이 필요하. 이러한 문제를 해결하기 위해 현재 분리막을 이용한 수처리 기술은 혁신적인 기술로써 각광받고 있다. 이러한 분리막은 기공 사이즈에 따라 정밀여과(microfiltration, MF), 한외여과(ultrafiltration, UF), 나노여과(nanofiltration, NF) 및 역삼투(reverse osmosis, RO)막 등 크게 네 가지로 나누어지며, 그 중 하나인 역삼투막(Reverse Osmosis: RO)은 낮은 에너지 소비, 높은 경제성, 조작의 용이성으로 해수담수화 기술분야에서 가장 사용비중이 높은 분야이다. 일반적인 RO 막에 사용되는 재료는 크게 셀룰로오스계 비대칭 고분자 막과 다공성 고분자 지지체 위에 계면중합을 통해 생성된 폴리아미드 층으로 이루어진 박막복합막으로 나뉘어진다. 현재 상업적으로 판매되는 대부분의 분리막은 박막 복합막으로써 안정적인 기계적강도를 위한 지지체층(일반적으로 부직포), 미세다공성 폴리머층, 그리고 치밀한 분리층으로서 최상층에 코팅되는 초박막 폴리아미드 층의 세 가지 층으로 구성된다.

[0003] 현재 m-phenylenediamine(MPD) 포함한 수용액과 trimesoyl chloride(TMC)을 포함한 유기용액 사이의 계면중합을 이용한 역삼투막이 사용되고 있고, pH 변화에 대해 안정성이 높고, 낮은 압력에서 운전 가능하며, 90% 이상의 높은 염 배제율을 가지나, 투과성능이 상대적으로 매우 낮기 때문에, 적용에 극히 제한적이었다.

[0004] 따라서, 적용범위와 경제성을 높이기 위하여, 역삼투막의 염 배제율을 90% 이상의 수준을 충족하는 적정범위의 제거율을 가지면서, 과량의 물을 통과시킬 수 있도록 투과성능을 향상시키기 위한 기술개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2014-0003086호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 수투과성과 염제거율을 모두 향상시킬 수 있는 수처리용 역삼투막 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물과 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액이 다공성 고분자 지지체 상에서 계면 중합되어 가교된 것을 특징으로 하는 역삼투막을 제공한다.

[0008] 상기 혼합물은 (i) 디아민 단량체 2 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.3 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 2 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 1 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 디아민 단량체는 m-페닐렌디아민(mphenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)이고, 상기 방향족 트리카보닐 모노머는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride)일 수 있다.

[0010] 본 발명은 또한, (I) 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체를 (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량%

% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물에 침지하는 단계; 및 (II) 상기 침지한 다공성 고분자 지지체 표면의 잉여 용액을 망글롤러로 제거하고, (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액을 접촉시킨 다음, 2-3 분 동안 60 내지 80 °C 조건에서 경화하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 혼합물은 (i) 디아민 단량체 2 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.3 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 2 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 1 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 디아민 단량체는 m-페닐렌디아민(mphenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)이고, 상기 방향족 트리카보닐 모노머는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride)일 수 있다.

[0013] 상기 경화온도는 70°C이고, 경화시간은 3분인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 수처리용 역삼투막은 염제거율과 수투과성이 모두 향상된 우수한 성능 특성을 구현할 수 있으며, 동시에 해수의 유기물에 대한 내오염성이 우수하므로, 수처리 모듈의 운전시 효율을 증대시킬 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에서는 최적의 첨가제와 경화방법을 통해 막의 표면이 치밀하게 형성되도록 하며, 미소기공이 경화과정에 무너지거나 소결되는 것을 방지하도록 함으로써, 수처리용 역삼투막을 손쉽게 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 역삼투막의 제조과정을 개략적으로 도시한 모식도이다.

도 2는 수투과성과 염제거율을 측정하기 위한 Amicon® Stirred Cell 분석 장치를 도시한 것이다.

도 3은 UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 SEM 이미지이고, 도 4는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 SEM 이미지이다.

도 5는 UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 접촉각을 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 6은 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 접촉각을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 7a는 비교예 1-1 내지 1-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 7b는 비교예 2-1 내지 2-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7c는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7d는 비교예 3-1 내지 3-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7e는 비교예 4-1 내지 4-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 pH 조건별 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3로부터 제조된 역삼투막의 표면전하(zeta potential)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 비교예 1-1 내지 4-5 및 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 수투과도 및 염제거율에 대한 그래프로, 도 9a는 비교예 1-1 내지 1-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이고, 도 9b는 비교예 2-1 내지 2-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9c는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9d는 비교예 3-1 내지 3-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9e는 비교예 4-1 내지 4-5에 대한 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 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0019] 이하에서는 본 발명에 따른 역삼투막 및 이의 제조방법에 관하여 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명의 일 측면은 (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술포산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물과 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액이 다공성 고분자 지지체 상에서 계면 중합되어 가고

된 것을 특징으로 하는 역삼투막에 관한 것이다.

- [0021] 본 발명에 따른 역삼투막은 염수나 해수 등의 물을 염제거를 통하여 산업용수, 농업용수 등의 저염도이고 많은 물을 담수화하는데 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 다공성 고분자 지지체는 당업계에서 통상적으로 사용되는 다공성의 고분자 지지체라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리프로필렌 폴리비닐리덴폴라이이드로 이루어진 할로젠화 치환체 고분자로부터 선택되는 어느 하나이상 일 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 미세 다공성 지지층의 두께는 그리 중요한 것은 아니나, 바람직하게는 25 내지 125 μm , 더욱 바람직하게는 40 내지 75 μm 일 수 있다.
- [0024] 상기 디아민 단량체는 2개의 아민 관능기를 갖는 디아민 단량체라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 및 이들의 치환 유도체로 여기서 치환체로는 메틸, 에틸과 같은 알킬그룹, 에톡시그룹, 히드록시알킬그룹, 히드록시 그룹, 또는 할로젠원자 등을 포함하는 것일 수 있다. 또 다른 예로는 1,3-프로판디아민, 1,3-프로판디아민의 N-알킬 또는 N-아릴 치환체가 있는 알칸디아민, 시클로알리파틱과 같은 시클로알리파틱 1급 아민, 피페라진, 피페라진 알킬유도체와 같은 시클로알리파틱 2급디아민, N,N'-디메틸-1,3-페닐렌디아민, N,N'-디페닐에틸렌디아민과 같은 방향족 2급아민, 벤지딘, 자일렌 디아민과 그 유도체 등일 수 있으며, 보다 바람직하게는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)일 수 있고, 본 발명의 실시예에서는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine)을 사용하였다.
- [0025] 상기 혼합물은 (i) 디아민 단량체 2 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.3 중량%, 톨루엔술폰산(TSA) 2 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 1 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것이 가장 바람직한데, 상기 범위를 만족하는 경우, 유기물에 대한 내오염성이 우수할 뿐만 아니라, 수투과성과 염제거율이 동시에 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 다만 위와는 다른 구성성분이 사용되거나, 위와는 다른 성분 또는 조성의 용매가 사용되거나, 상기 함량 범위 중에서 어느 하나라도 충족하지 못하는 경우에는 내오염성, 기계적 물성, 수투과성 및 염제거율 중에서 일부 물성은 향상되나 다른 물성이 저하되어, 내오염성, 기계적 물성, 수투과성 및 염제거율 모두 동시에 향상되는 효과를 얻을 수 없다는 점에서, 바람직하지는 않다.
- [0026] 상기 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머는 방향족 화합물로 다관능성 아실라이드인 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일 클로라이드(IPC), 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 및 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 트리메조일클로라이드(TMC)일 수 있다.
- [0027] 상기 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액은 물과 잘 섞이는 유기용매를 포함하는 것으로, 상기 유기용매는 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 탄소수 8~12개의 알칸, 프레온류의 할로젠 탄화수소 등을 포함할 수 있고, 바람직하게는 탄소수 8~12개의 알칸으로 이루어진 혼합 유기용액일 수 있으며, 이러한 용액으로 ISOPAR(EXXON사)가 있다.
- [0028]
- [0029] 본 발명의 다른 측면은 (I) 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체를 (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술폰산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물에 침지하는 단계; 및
- [0030] (II) 상기 침지한 다공성 고분자 지지체 표면의 잉여 용액을 망글롤러로 제거하고, (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액을 접촉시킨 다음, 2-3 분 동안 60 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 경화하는 단계;를 포함하는 역삼투막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에 의하면 위에서 기술한 다공성 고분자 지지체를 (I) 다공성 고분자 지지체; 상기 다공성 고분자 지지체를 (i) 디아민 단량체 1-5 중량%, (ii) 2-에틸-1,3-헥산디올(EHD) 0.1-0.5 중량%, 톨루엔술폰산(TSA) 1-5 중량%, 1,2-디메틸이미다졸(DMI) 0.5-5 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 혼합물에 침지한 후, 지지체 상의 잉여 용액을 롤링, 스폰징, 에어 나이핑, 망글롤러 등의 적당한 방법으로 제거한다. 잉여용액을 제거한 후 도포된 지지체 상에 (iii) 방향족 트리카보닐 모노머 0.01 내지 1 중량%를 포함하는 유기용액을 침지 또는 스프레이 방법으로 접촉시킨 후 10초 내지 10분간 유지시킨다. 이때 바람직하게는 20초 내지 2분 동안 수행될 수 있다. 이렇게 얻은 복합막을 2-3 분 동안 60 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 경화하며, 바람직하게는 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 경화하는 것일 수 있는데, 상기 조건을 만족하는 경우 염제거율이 97 내지 98%이고, MgSO_4 제거율도 98 내지 99%, 수투과도가

3.31 L/(m² · h · bar)를 달성할 수 있다. 상기 경화조건을 벗어날 경우 염제거율이 96% 미만으로 저하되거나, MgSO⁴ 제거율이 99% 미만으로 저하되거나, 수투과도가 3.00 L/(m² · h · bar) 미만으로 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0032] 그 후, 상기 과정을 통해 제조된 역삼투막을 세척하여 잔존 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 역삼투막을 열수처리하여 잔여한 미세 용매를 제거한 후 건조할 수도 있다.

[0033] 상기 수처리용 역삼투막은 해수로부터 염을 선택적으로 제거하는 것일 수 있으며, 특히, 상기 염을 포함하는 혼합액체로부터 상기 염을 선택적으로 제거하는데 유리할 수 있다.

[0034] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 상세히 설명한다.

[0035] <재료 및 시약>

[0036] 본 실험에 사용된 다공성 지지체 UF 막은 Toray Inc.로부터 제공받아 사용하였으며, 계면중합을 위한 수용액의 모노머는 m-Phenylenediamine(MPD, ≥99%, Sigma Aldrich)를 사용하였다. MPD 수용액의 첨가제로써 2-에틸-1,3-헥산디올(2-Ethyl-1,3-hexanediol, EHD)(97%, Sigma Aldrich), 1,2-디메틸이미다졸(1,2-Dimethylimidazole, DMI)(97%, Sigma Aldrich), 파라-톨루엔술포산(p-Toluenesulfonic acid, p-TSA)(≥98.5%, Sigma Aldrich), 카모르술포산(Camphorsulfonic acid, CSA)(99%, Sigma Aldrich), 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘(1,1,3,3-Tetramethylguanidine, TMGU)(99%, Sigma Aldrich), N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부탄디아민(N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butanediamine, TMBD)(≥98%, TCI Co., Ltd.)을 사용하였다.

[0037] 유기용액은 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(1,3,5-Benzenetricarbonyl trichloride, TMC)(98%, Sigma Aldrich)와 유기용매로써 isopar G(Exxon Corp.)를 사용하였다. 계면중합 후 잔존하는 미반응물 세척 위한 용액으로써 탄산수소나트륨(NaHCO₃, ≥99.7%, Sigma Aldrich)을 사용하였으며, 염제거율 측정을 위해 염화나트륨(NaCl, 99%, Samchun Chemicals)과 황산마그네슘(MgSO₄ · 7H₂O, 99.2%, Samchun Chemicals)을 사용하였다. 모든 화학물질은 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

[0038] <실시예 및 비교예> 역삼투막 제조

[0039] Toray로부터 제공받은 UF 막('10만 Da의 폴리술포 UF평막')을 사용하였다. 상기 UF 막을 탈이온수와 에탄올의 혼합용액(50 vol% : 50 vol%)에 24시간 담가 두는 전처리 과정을 통해 표면에 잔존하는 글리세롤을 제거하였다. 전처리된 UF막을 하기 표 1에 나타난 혼합 수용액에 2분 동안 침지하였다. 그 결과로 얻은 복합막을 섬유 망글(Mangle)을 일정한 압력과 속도로 사용하여 잉여 용액을 제거하였다. 잉여 용액이 제거된 복합막을 테프론 프레임에 평평하게 고정하고 0.15 wt% 벤젠트리카보닐 트리클로라이드(TMC)가 포함된 Isopar G 용액에 1분 동안 담근 후, 계면중합을 수행하였다. 이렇게 얻은 역삼투막을 꺼내어 다양한 경화 시간과 온도(표 1)로 경화시킨 후, 50 wt% 탄산수소나트륨 수용액에서 3 내지 4시간 동안 수세하였다. 이렇게 얻은 역삼투막은 탈이온수에 보관한다.

표 1

[0040]

구분	혼합 수용액(wt%)	유기용액 TMC (wt%)	경화 시간 (min)	경화 온도 (℃)
비교예 1-1(pristine-1)	MPD = 2.0	0.15	1	60
비교예 1-2(pristine-2)		0.15	2	60
비교예 1-3(pristine-3)		0.15	3	60
비교예 1-4(pristine-4)		0.15	4	60
비교예 1-5(pristine-5)		0.15	5	60
비교예 2-1(EHD-1)	MPD/ EHD = 2.0 / 0.3	0.15	3	Room Temperature
비교예 2-2(EHD-2)		0.15	3	60
비교예 2-3(EHD-3)		0.15	3	70
비교예 2-4(EHD-4)		0.15	3	80
비교예 2-5(EHD-5)		0.15	3	90

실시예 1(DMI-1)	MPD/ EHD / TSA/ DMI = 2.0 / 0.3 / 2.0 / 1.0	0.15	1	70
실시예 2(DMI-2)		0.15	2	70
실시예 3(DMI-3)		0.15	3	70
실시예 4(DMI-4)		0.15	4	70
실시예 5(DMI-5)		0.15	5	70
비교예 3-1(TMGU-1)	MPD/ EHD / CSA/ TMGU = 2.0 / 0.3 / 2.0 / 1.0	0.15	1	70
비교예 3-2(TMGU-2)		0.15	2	70
비교예 3-3(TMGU-3)		0.15	3	70
비교예 3-4(TMGU-4)		0.15	4	70
비교예 3-5(TMGU-5)		0.15	5	70
비교예 4-1(TMBD-1)	MPD/ EHD/ CSA/ TMBD = 2.0 / 0.3 / 2.0 / 1.0	0.15	1	70
비교예 4-2(TMBD-2)		0.15	2	70
비교예 4-3(TMBD-3)		0.15	3	70
비교예 4-4(TMBD-4)		0.15	4	70
비교예 4-5(TMBD-5)		0.15	5	70

[0041] <실험예 1> 모폴로지 측정

[0042] UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 모폴로지를 비교하고자, G20 Ion Sputter Coater를 사용하여 역삼투막의 표면을 금으로 코팅한 후, 주사 전자 현미경(SEM AIS 2300C, korea)으로 관찰하였다.

[0043] 도 3은 UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 SEM 이미지이고, 도 4는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 SEM 이미지이다.

[0044] 도 3에 나타난 바와 같이, UF 막의 표면은 계면중합으로 생성된 폴리아미드층의 나뭇잎 모양형태인 "ridge-and-valley" 구조가 확인되지 않으나, 나머지 역삼투막에서는 모두 "ridge-and-valley" 구조가 관찰되었다.

[0045] 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 모폴로지 구조가 상이한 바, 이는 첨가제 종류에 따라 역삼투막의 표면에는 각자 다른 구조의 폴리아미드 층이 형성되었음을 알 수 있다.

[0046] 특히, 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 경우 가장 조밀한 폴리아미드층이 형성되었음을 확인하였고, 비교예 3-3, 비교예 4-3의 역삼투막은 잎모양의 구조보다는 전체적으로 연속적인 덩어리 구조의 폴리아미드층이 형성되었음을 확인하였다.

[0047] 도 4에 나타난 바와 같이, 경화시간에 따른 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 표면 모폴로지를 비교한 결과, 경화 시간이 2분 이상인 경우 더 조밀한 폴리아미드층을 형성할 수 있다는 것을 확인하였다. 다음 폴리아미드 층에 의한 모폴로지와 친수성 관계를 파악하고자 접촉각 측정을 진행하였다.

[0048] <실험예 2> 수접촉각 측정

[0049] UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 친수성 정도를 확인하기 위해 접촉각 측정을 진행하였다. 접촉각은 물이 막 표면으로 스며드는 정도를 측정한 것으로, 90° 이하인 경우 친수성이라고 판단하였다. 현재 상업용 RO막의 접촉각 범위는 25 - 60° 범위의 접촉각 값을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0050] 수접촉각 측정은 Phoenix 300 instrument(SEO Co., Ltd)를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 접촉각 측정시 1 cm²의 면적을 갖는 DI water droplet을 각각의 역삼투막 표면에 적하하여 측정된 접촉각은 컴퓨터 소프트웨어(Surfaceware 9)의 통해 계산하였다.

[0051] 도 5는 UF 막과 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3으로부터 제조된 역삼투막의 접촉각을 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 6은 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 접촉각을 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 6의 정확한 수치는 표 2에 나타내었다.

표 2

[0052]

구분	접촉각 (Contact Angle, °)
실시예 1	41.47

실시에 2	43.34
실시에 3	52.91
실시에 4	54.36
실시에 5	59.18

[0053] 도 5, 6 및 표 2에 나타난 바와 같이, EHD가 첨가된 비교예 2-3의 역삼투막은 34.27°의 매우 낮은 접촉각을 가졌으며, 첨가제가 첨가되지 않은 비교예 1-3의 역삼투막은 접촉각이 83.10°로 과도하게 높은 것을 확인하였다.

[0054] 이에 반해, 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막은 41°부터 60°의 매우 적절한 수접촉각을 갖는 것을 확인하였다. 다만 경화시간이 2분 미만이거나 5분을 초과하는 경우 접촉각이 40°미만으로 낮아지거나 60°이상으로 증가하는 경향을 보이는 바, 경화시간이 2-5분인 실시예 2 내지 5로부터 제조된 역삼투막이 가장 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0055] <실험예 3> 기계적 특성평가

[0056] 계면중합으로 생성된 폴리아미드층은 다공성 지지층의 표면 기공을 덮고 연결하는 매우 얇은 층으로, 기계적 강도가 중요한 요인으로 작용한다. 특히 역삼투막 구동 중에 폴리아미드층이 높은 유압 압력을 견딜 수 있는 기계적 강도를 가지지 못할 경우, 얇은 박막층과 지지층 표면의 큰 기공에서 부분적으로 파손/손상될 수 있다. 이러한 막의 "defect"으로 막을 해수가 직접적으로 대량 통과하는 하나의 흐름이 발생하게 되고, 이로 인해 투과된 용액들을 모두 오염시키는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 역삼투막 공정에서는 막의 기계적 강도가 매우 중요하다.

[0057] UF 막과 비교예 1 내지 4 및 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 기계적 강도를 측정하기 위해 Universal Testing Machine (UTM, Barnes Wallis Road Segensworth East Fareham Hants, UK)을 사용하여 ASTM D 638 규격을 준수하여 측정하였으며, 역삼투막의 양 끝을 고정하고 9.53 mm의 초기 게이지 길이로 10 mm/min의 일정한 신장 속도의 장력으로 당겨, 역삼투막이 파단되는 지점의 인장강도(tensile stress)와 연신율(strain, %)을 측정 및 5회 이상의 반복 실험을 진행하여 재현성을 확인하였다.

[0058] 도 7a는 비교예 1-1 내지 1-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 7b는 비교예 2-1 내지 2-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7c는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7d는 비교예 3-1 내지 3-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 7e는 비교예 4-1 내지 4-5로부터 제조된 역삼투막의 연신율에 따른 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0059] 도 7에 나타난 바와 같이, 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1-1 내지 1-5의 역삼투막은 25.49 내지 41.46 MPa 범위의 인장강도를 갖는 것을 확인하였다. 첨가제를 투입한 역삼투막은 비교예 1-1 내지 1-5의 역삼투막보다 전체적으로 높은 인장강도를 갖는 것을 확인하였다. 특히 타 역삼투막의 경우 경화시간에 따른 기계적 물성 차이가 컸으나, 실시예 1 내지 5의 역삼투막은 전체적으로 우수한 기계적 물성을 갖고 있는 것으로 확인된 바, 실시예 1 내지 5의 역삼투막을 사용하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였다.

[0060] <실험예 4> 표면전하 측정

[0061] 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3로부터 제조된 역삼투막의 표면전하를 분석하였다. 표면전하는 셀을 사용한 스트리밍 전위 측정 방법에 따라 electrokinetic analyzer(SurPASS Anton Paar)를 사용하여 pH 3~11 범위에서 측정하였다.

[0062] 도 8은 pH 조건별 비교예 1-3, 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3로부터 제조된 역삼투막의 표면전하(zeta potential)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0063] 역삼투막은 일반적으로 등전점 이상의 pH에서 negative한 표면을 보여주는 반면, 등전점 아래의 pH에서는 positive한 전하를 갖는 것으로 알려져 있다. 도 8에 나타난 바와 같이, 첨가제가 첨가되지 않은 비교예 1-3의 역삼투막은 3.6의 등전점을 갖는데 반해, 첨가제가 투입된 비교예 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3의 역삼투막은 더 높은 pH값에서 등전점을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0064] 비교예 1-3의 역삼투막에 비해 비교예 2-3, 3-3, 4-3 및 실시예 3의 역삼투막의 표면전하가 더 음전하를 띠는 것으로 확인되었다. 비교예 1-3의 역삼투막의 등전점은 pH 3.6인데 반해 zeta potential(mV)가 낮지 않은데 반해 본 발명에 따른 실시예 3의 역삼투막 등전점이 pH 4.0~4.2이나, pH가 높아져 해수의 pH에 가까워질수록 음의

성향이 커지므로, 유기물과의 전기적 반발력에 의해 유기물 흡착을 방지 및 억제하여 해수 담수화 과정에서의 유기물 오염 문제를 유의적으로 해소할 수 있다.

[0065] <실험예 5> 수투과도 및 염제거율 측정

[0066] 본 발명에 따른 비교예 1-1 내지 4-5 및 실시예 1 내지 5의 역삼투막에 대한 수투과도 및 염제거율을 측정하였다.

[0067] 먼저 수투과도는 dead-end 방식의 셀 시스템을 사용하여 측정하였다. 도 2에 유효막 면적이 28.26 cm^2 인 데드 엔드 방식의 테스트 셀(Amicon® Striked Cells)을 도시하였고, 이를 이용해 역삼투막의 순수 수투과도와 염제거율을 분석하였다. 분석은 5 bar의 일정한 압력에서 진행되었고, 측정 전 30분간 안정화를 위해 feed용액을 30분간 흘려주었다. 이후 순수 수투과도($L/(m^2 \cdot h \cdot \text{bar})$)를 하기 식 1로 계산하였다.

[0068] 염제거율도 데드 엔드 방식의 테스트 셀(Amicon® Striked Cells)을 이용해 측정하되 단지 측정을 위한 용액으로 500 ppm NaCl 및 MgSO_4 수용액을 사용하는 것을 제외하고는 모두 동일하게 하여 분석하였다. 이후 permeate 용액에 대한 염제거율은 이온전도도 측정기(HQ14d, HACH®)를 사용하여 측정하였다.

[0069] [식 1]

$$[0070] \text{Flux(LMH)} = \frac{\text{Permeate volume(L)}}{\text{Area}(m^2) \times \text{Time(hour)}}$$

[0071] 식 1에서, L은 투과액의 부피이고, M은 역삼투막의 유효면적이며, H는 투과 시간을 의미한다.

[0072] [식 2]

$$[0073] \text{Rejection} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\%$$

[0074] 식 2에서, c_p 는 permeate용액의 농도이고, c_f 는 feed 용액의 농도이다.

[0075] 도 9는 비교예 1-1 내지 4-5 및 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막의 수투과도 및 염제거율에 대한 그래프로, 도 9a는 비교예 1-1 내지 1-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이고, 도 9b는 비교예 2-1 내지 2-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9c는 실시예 1 내지 5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9d는 비교예 3-1 내지 3-5로부터 제조된 역삼투막에 대한 것이며, 도 9e는 비교예 4-1 내지 4-5에 대한 것이다. 이들의 결과를 표 3에 정리하였다.

표 3

구분	Permeance ($L/(m^2 \cdot h \cdot \text{bar})$)	Rejection (%)	
		NaCl	MgSO_4
비교예 1-1(pristine-1)	1.99	74.90	96.3
비교예 1-2(pristine-2)	1.91	67.80	93.4
비교예 1-3(pristine-3)	2.74	86.40	99.7
비교예 1-4(pristine-4)	2.21	86.30	99.6
비교예 1-5(pristine-5)	2.46	83.20	98.8
비교예 2-1(EHD-1)	2.84	93.40	97.10
비교예 2-2(EHD-2)	3.82	93.90	98.40
비교예 2-3(EHD-3)	3.82	92.10	97.60
비교예 2-4(EHD-4)	3.73	88.40	96.20
비교예 2-5(EHD-5)	4.16	85.40	95.80
실시예 1(DMI-1)	4.67	89.84	96.7
실시예 2(DMI-2)	3.06	96.57	99.80
실시예 3(DMI-3)	3.31	97.78	98.70
실시예 4(DMI-4)	2.89	94.15	99.60
실시예 5(DMI-5)	2.97	91.5	99.80
비교예 3-1(TMGU-1)	3.78	89.49	97.70
비교예 3-2(TMGU-2)	2.76	92.02	98.10

비교예 3-3(TMGU-3)	3.18	94.74	99.70
비교예 3-4(TMGU-4)	3.01	93.41	99.60
비교예 3-5(TMGU-5)	3.14	89.53	99.80
비교예 4-1(TMBD-1)	2.25	89.83	97.70
비교예 4-2(TMBD-2)	1.61	91.89	99.80
비교예 4-3(TMBD-3)	1.74	90.87	98.70
비교예 4-4(TMBD-4)	1.61	90.39	99.30
비교예 4-5(TMBD-5)	1.57	89.29	98.80

[0077] 도 9 및 표 3에 나타난 바와 같이, 첨가제가 투입되지 않은 비교예 1-1 내지 1-5의 역삼투막 중에서 비교예 1-3의 역삼투막이 가장 우수한 수투과도와 염제거율(2.74 LHM/bar 수투과율, 86.40% NaCl 염제거율)을 가졌으나, 역삼투막에 적용되기 위한 최소한의 조건에는 현저히 부족하다(95% 염제거율, 더 높은 수투과율).

[0078] 비교예 2-1 내지 4-5의 역삼투막은 비교예 1-3의 역삼투막보다는 전체적으로 향상된 것으로 확인되나, 여전히 역삼투막의 조건을 만족하지 못하고 있으며, 수투과성과 염제거율 둘 중에서 어느 하나만 높거나 둘 다 낮은 경우도 있었다.

[0079] 이에 반해 실시예 1-5의 역삼투막은 후처리 및 경화 과정에서 미소기공이 무너지고 소결되는 것을 방지하여 막의 투과성을 효과적으로 보존하면서도 높은 염제거율을 달성한다는 것을 확인하였다. 이중에서 특히 실시예 3의 역삼투막은 3.31 LMH/ bar의 수투과율과 97.98%의 높은 NaCl 제거율을 갖는 것을 확인하였다. 이는 상기 첨가제의 조합에 의해 계면중합 반응 시 생성된 폴리아미드 층에 구조, 친수성 등을 통해 수투과성과 염제거율 사이 관계를 절충하도록 함으로써 달성한 것이다.

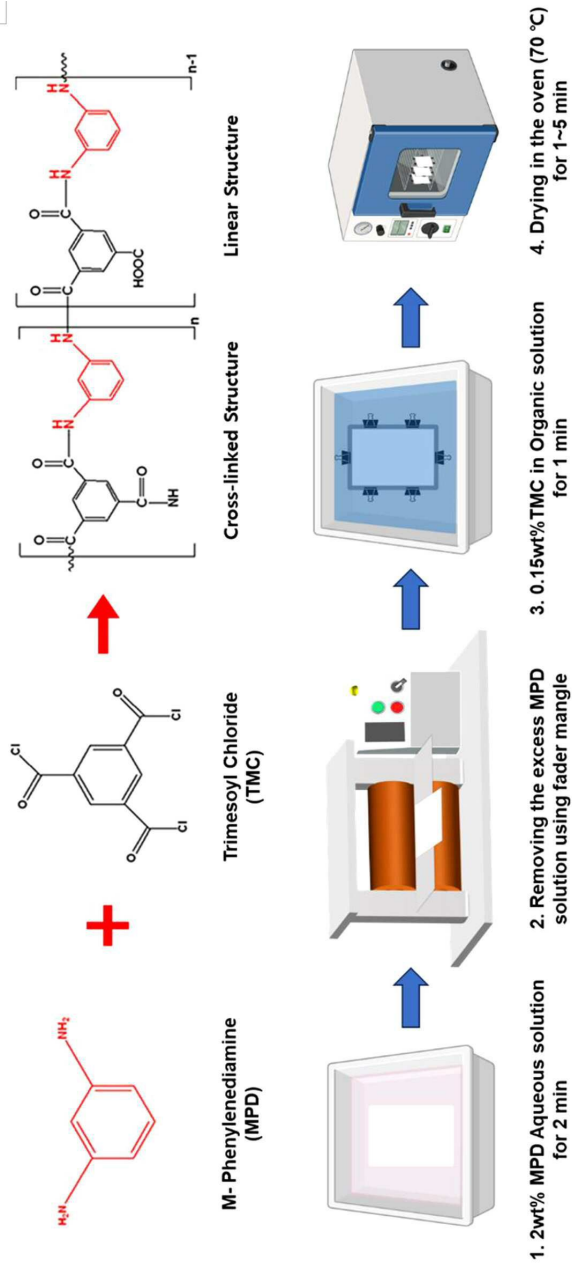
[0080] 실시예 3의 역삼투막은 비교예 1-3, 비교예 2-3, 비교예 3-3, 비교예 3-4보다도 수투과도와 염제거율을 증가시킨 것이다. 수투과도와 염제거율의 경우, 당업계에서 1%의 상승도 매우 유의적 효과를 가지며, 이는 해수의 담수화에 있어서 더 많은 염분을 제거하여 더 많은 양의 담수를 얻을 수 있으며, 염분을 제거하는 과정의 비용을 현저히 절감할 수 있다는 점에서 현저한 의미를 갖는다. 그런데 본 발명의 역삼투막(실시예 3)은 가장 널리 사용되는 비교예 2-3(MPD+EHD+TMC)에 비해 4% 이상의 염제거율 상승효과를 달성하고 있으며, 본 발명과 구성성분이 상이한 비교예 3-3에 비해서는 2% 이상의 염제거율 상승효과와 더불어 수투과도 $0.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 이상의 향상을 달성하고 있는 바, 유의적이고 현저한 효과를 달성하고 있다. 따라서 본 발명의 역삼투막은 타 역삼투막 대비 염분을 제거하는 과정의 비용을 현저히 절감할 수 있으며, 높은 순도의 담수를 얻을 수 있다는 점에서 현저한 의미를 갖는다.

[0081] 위에서 기재한 구현예 외에도, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자라면 본 발명의 출원 당시의 기술 상식 및 본 명세서의 기재 내용에 기초하여, 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 점은 자명하다.

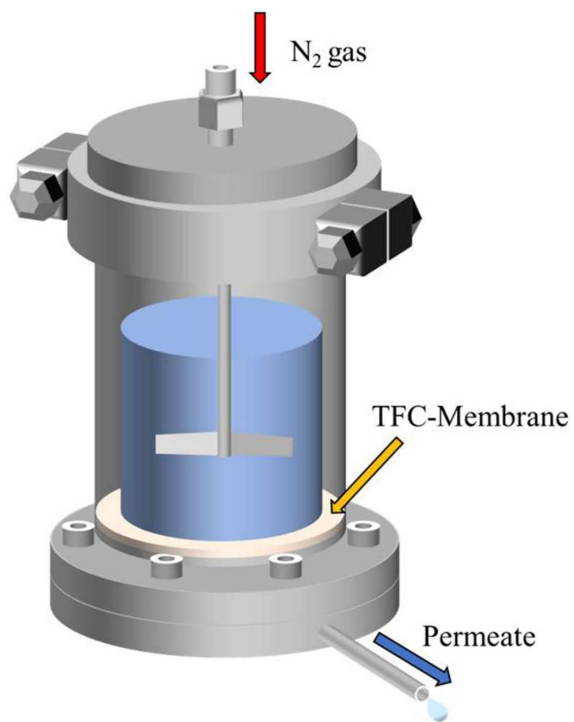
[0082] 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술할 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

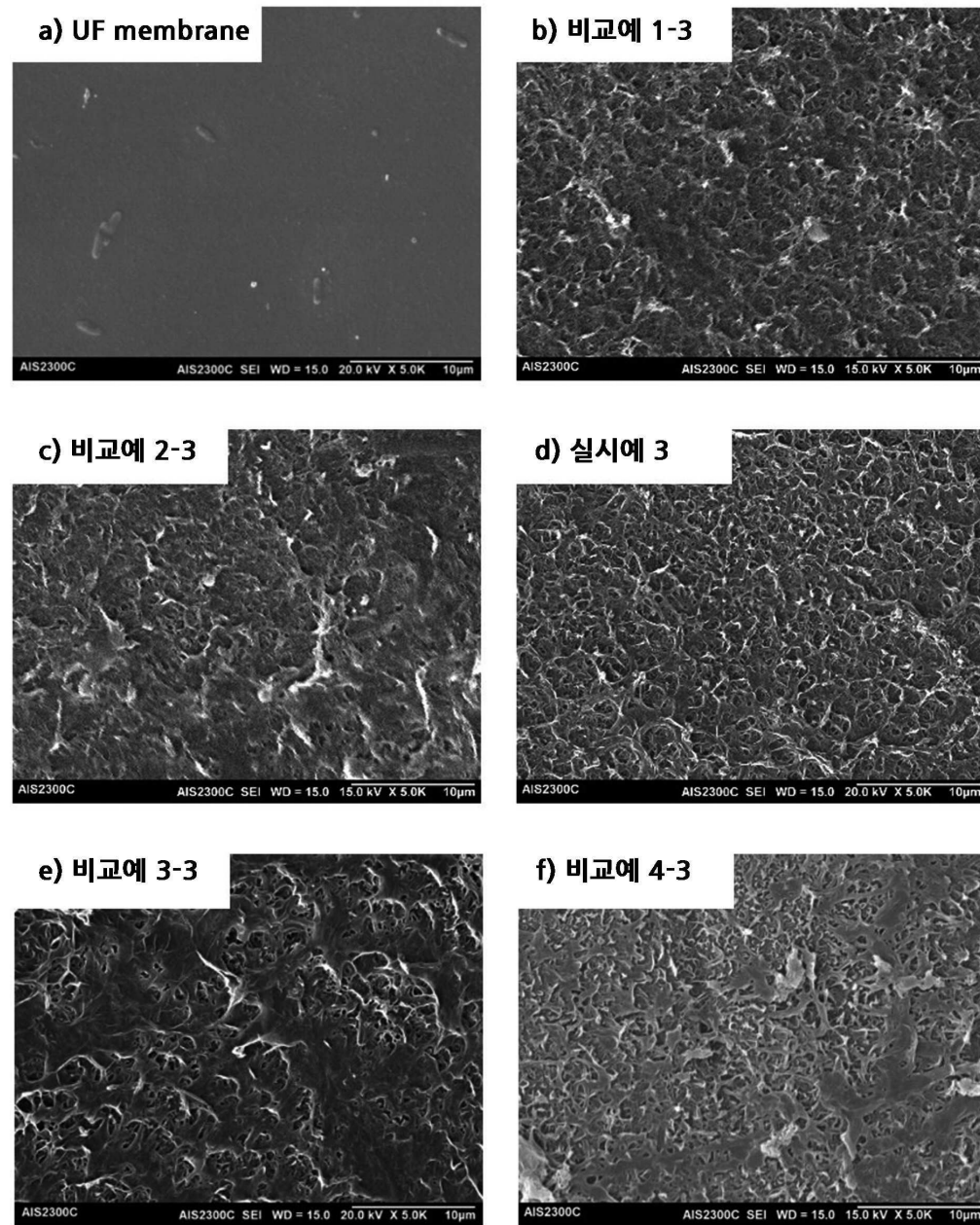
도면1



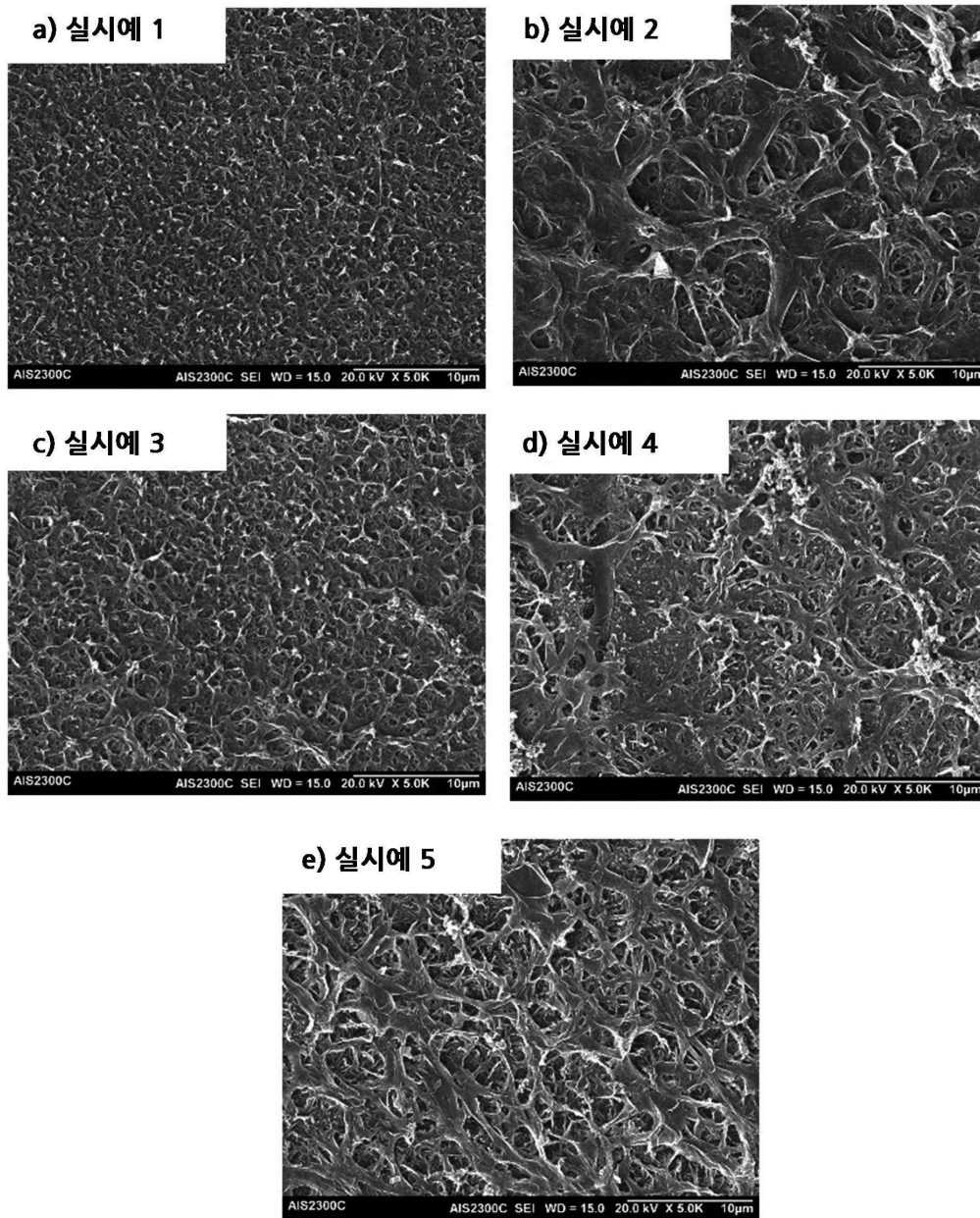
도면2



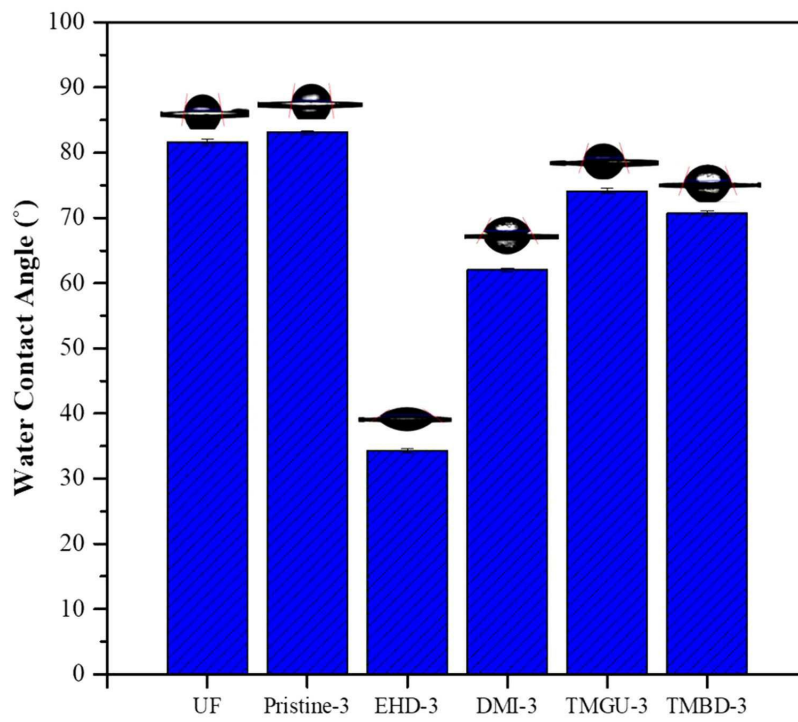
도면3



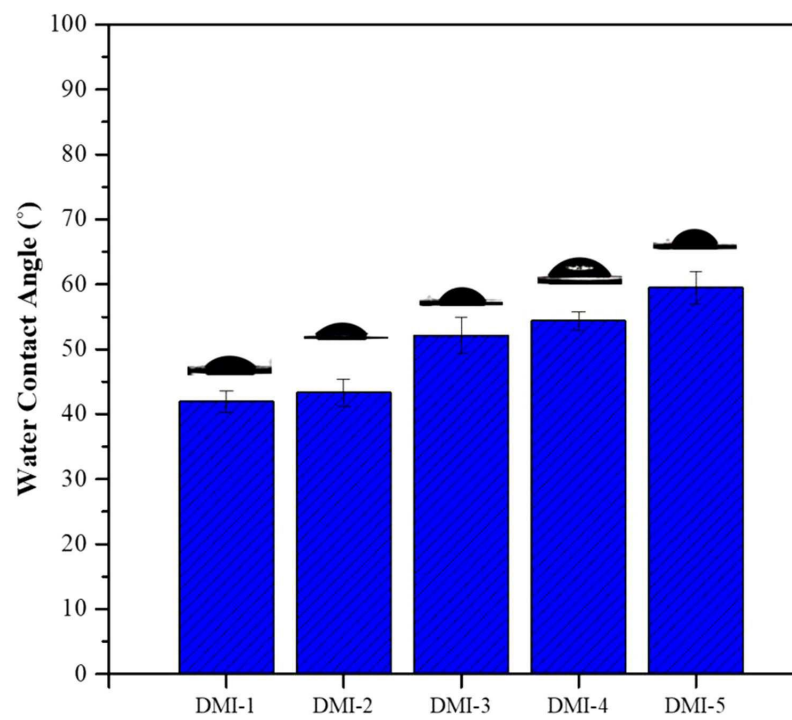
도면4



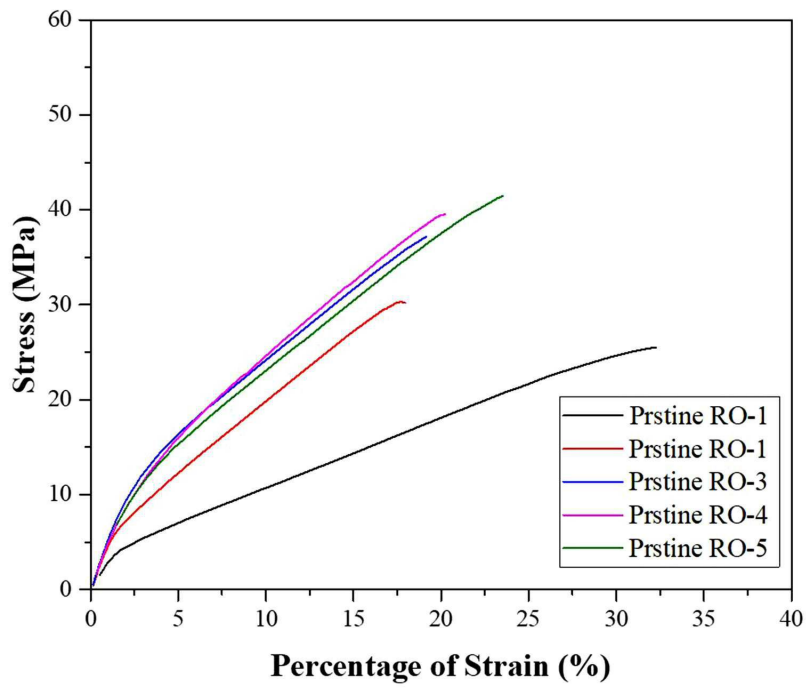
도면5



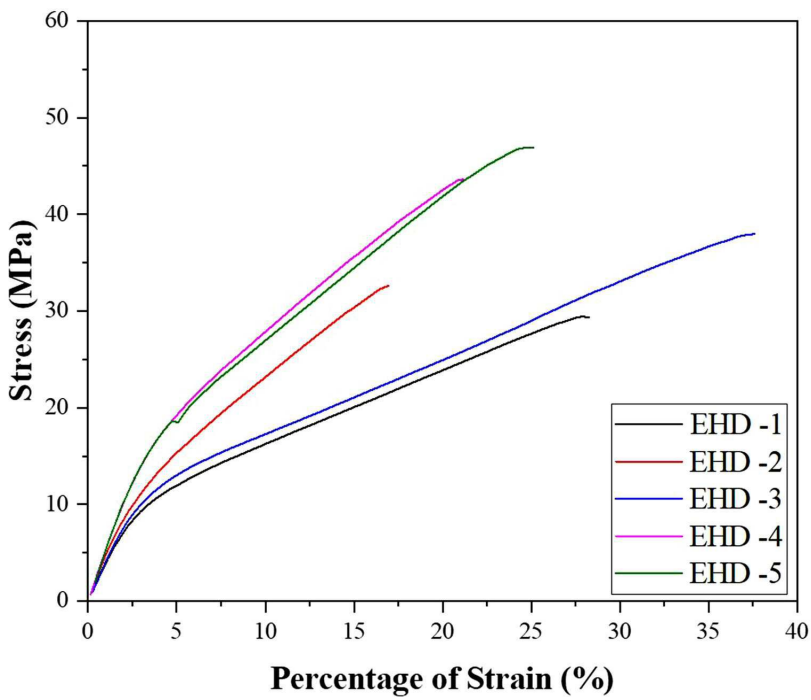
도면6



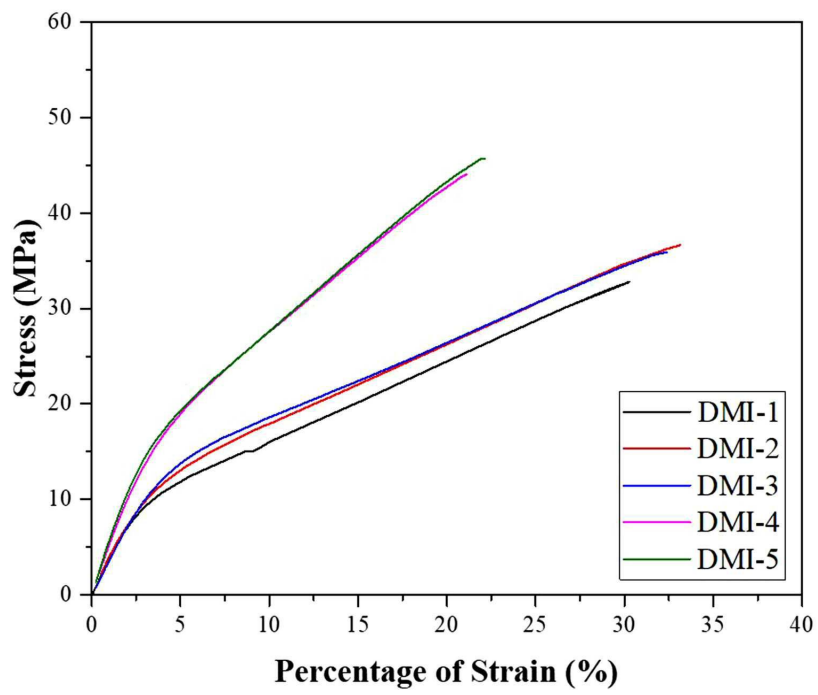
도면7a



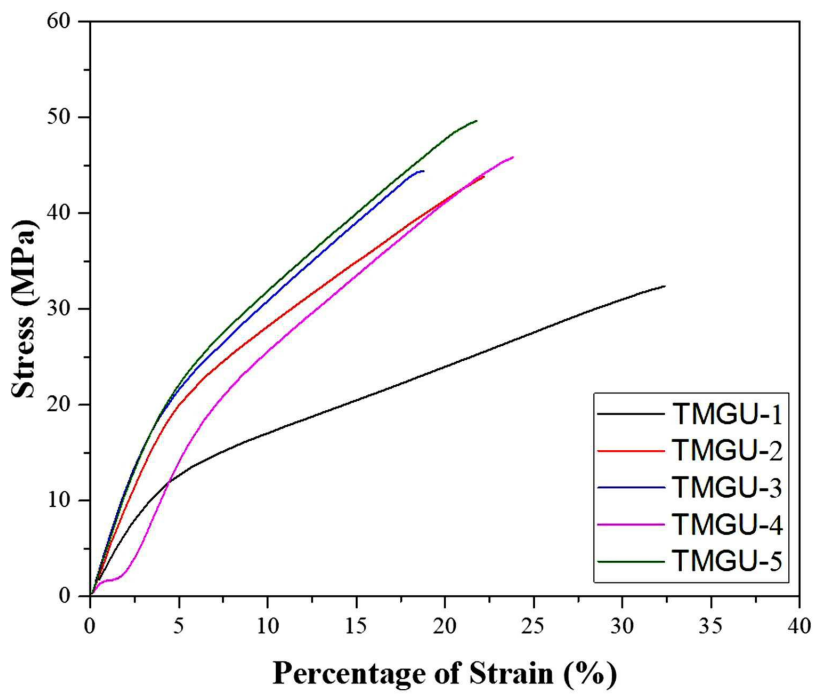
도면7b



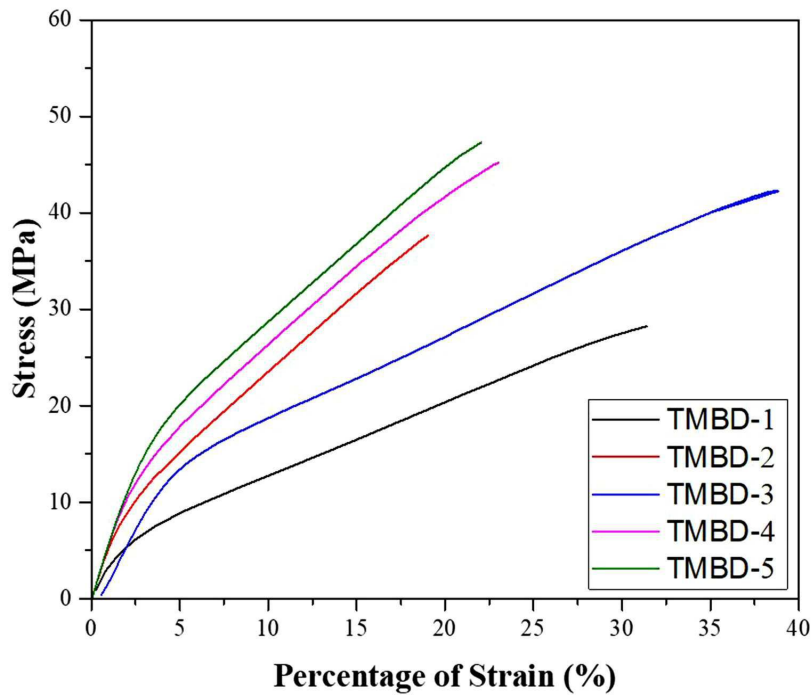
도면7c



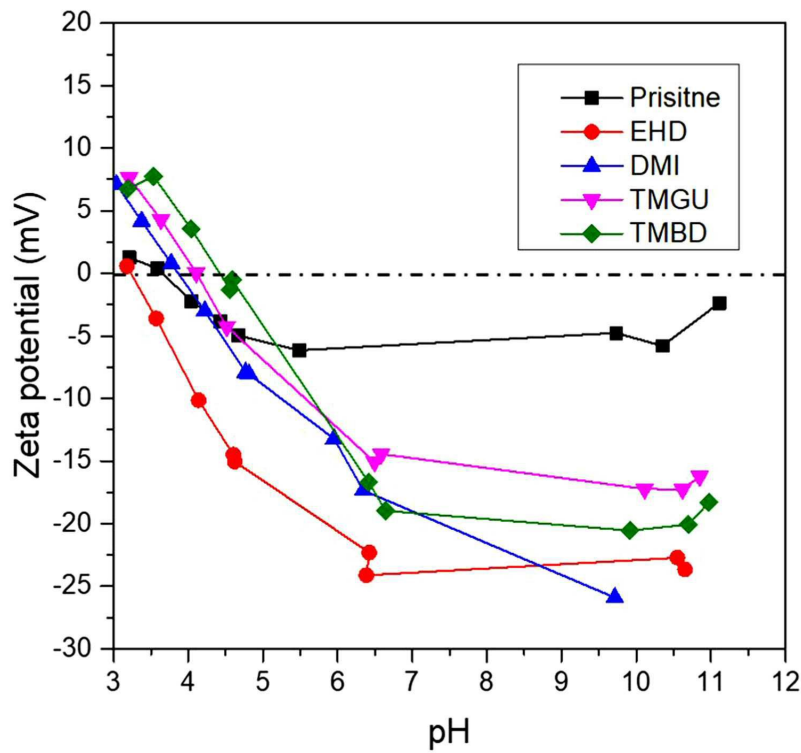
도면7d



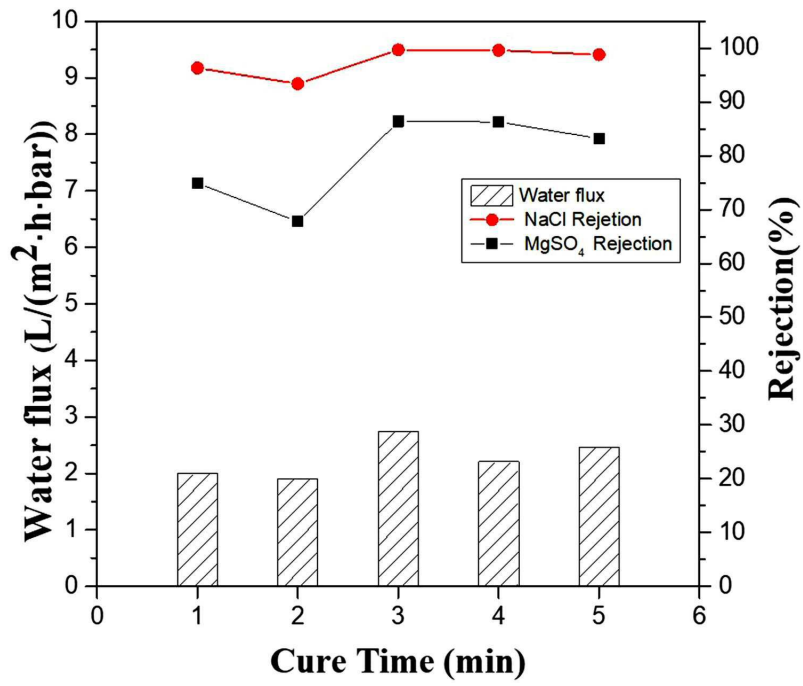
도면7e



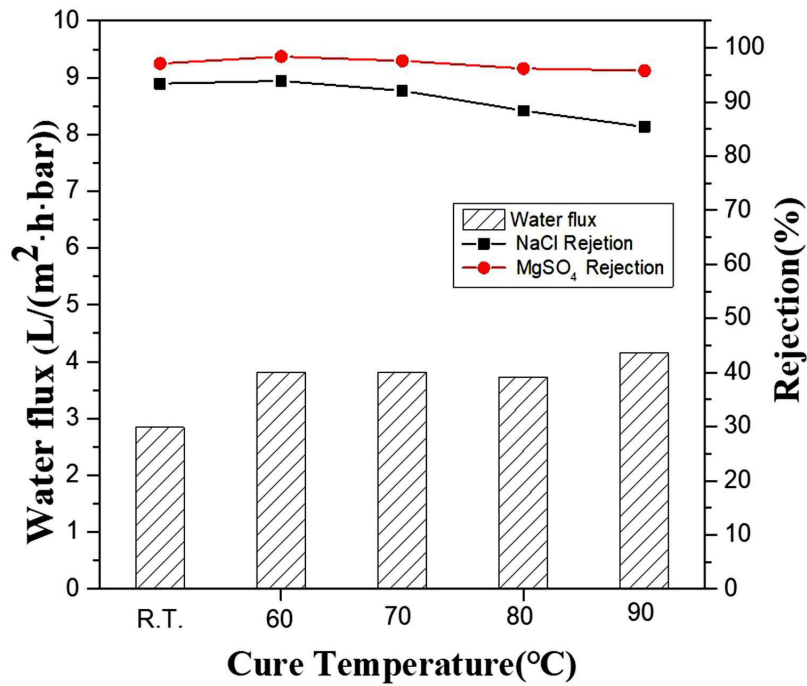
도면8



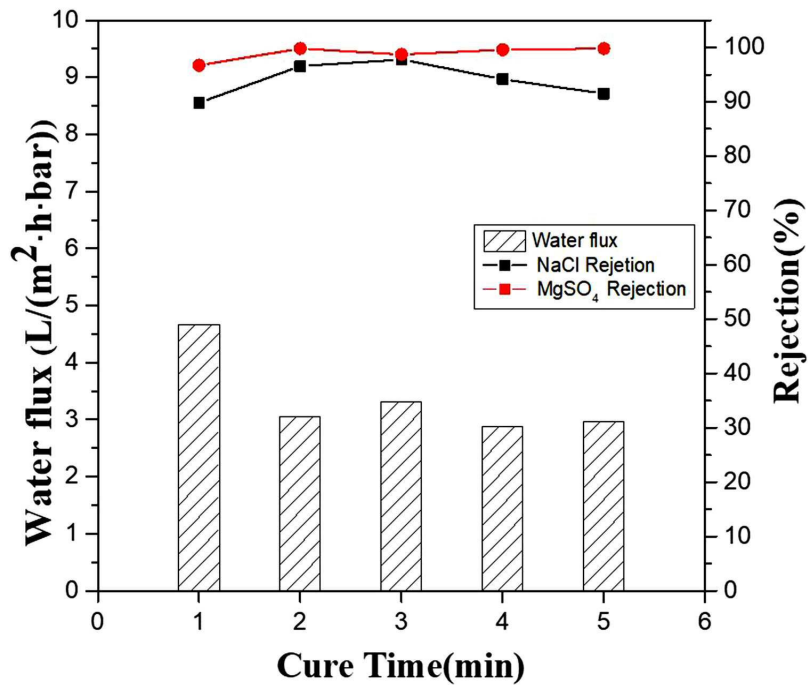
도면9a



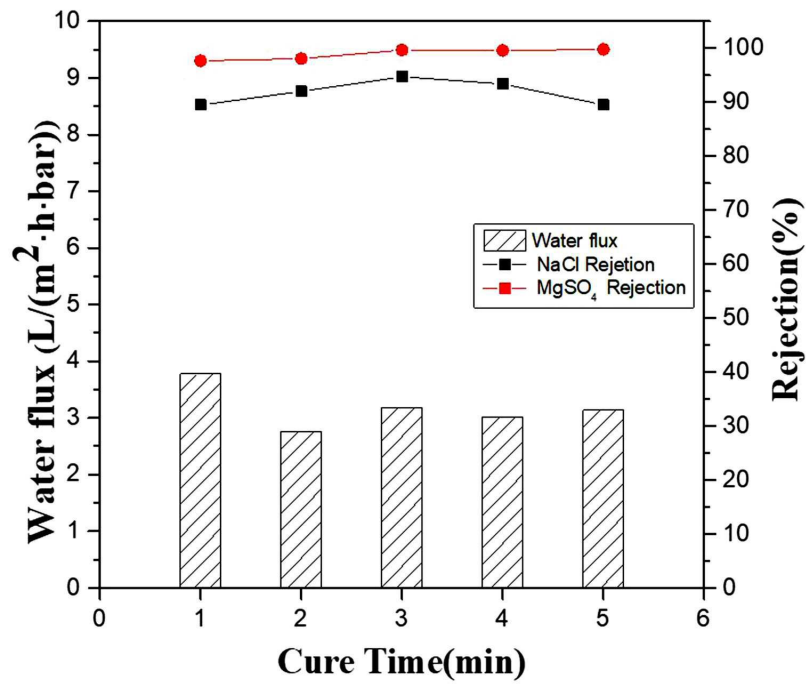
도면9b



도면9c



도면9d



도면9e

