

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0123243
(43) 공개일자 2019년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/06 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)
B01D 61/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0047549

(22) 출원일자 2019년04월23일

심사청구일자 2019년04월23일

(30) 우선권주장

1020180046928 2018년04월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정현

서울특별시 성북구 종암동 종암삼성래미안아파트 115동 1101호

권순진

대전광역시 유성구 복용동로76번길 61(복용동) 캠퍼스빌301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

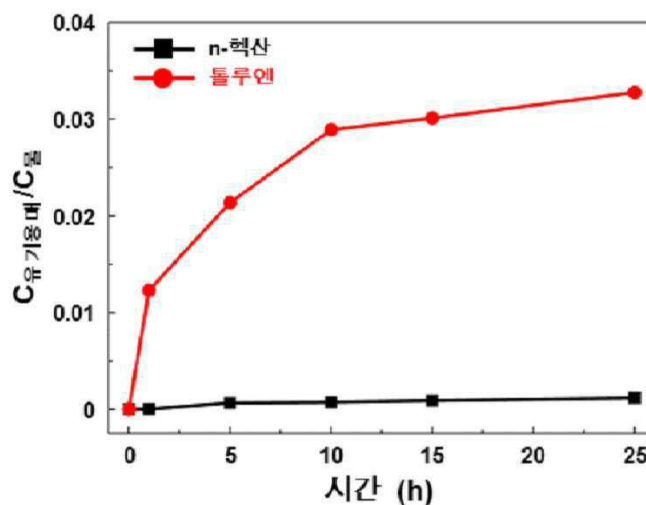
(54) 발명의 명칭 방향족 탄화수소를 이용한 우수한 용질 제거 성능을 가진 분리막 제조 기술

(57) 요약

본 발명은 박막 복합체 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 우수한 수투과도와 함께 우수한 염(NaCl) 제거율 및/또는 보론 제거율을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 61/025 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 67/0093 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
C02F 1/441 (2013.01)
C02F 1/442 (2013.01)
C02F 1/445 (2013.01)

(72) 발명자

박성준

서울특별시 서초구 사임당로 157, 9동 1205호(서초동, 우성아파트)

권효은

서울특별시 서대문구 수색로 100(북가좌동, DMC래미안e 편한세상)1단지 115동 2002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03933552
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 일반연구자지원사업
 연구과제명 물질전달구조 제어를 통한 삼투공학 분리막 개발
 기 여 율 70/100
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485015375
 부처명 환경부
 연구관리전문기관 한국환경산업기술원
 연구사업명 에코스마트상수도시스템 개발 사업단 Phase II
 연구과제명 [ClecoCMS] NF/LPRO막 기반 고도정수처리 막오염 제어기술 개발
 기 여 율 30/100
 주관기관 고려대학교 산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 선택층은 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조되며,

상기 제 2 용매는 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐 리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), polysulfone(PSF), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES) 및 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성되는 박막 복합체 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

제 1 유기단량체는 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), 레조르시놀(resorcinol), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 피페라진(piperazine: PIP), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 이소포론디아민(isophoroediamine: IPDA), 4-4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), M-자일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA) 4-4'-디아미노디페닐설폰(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS) 및 하이드록시알킬아민(hydroxyakylamine)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 1 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 아세톤 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 2 유기단량체는 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 1-이소시아네이트-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

청구항 8

지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 제1항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

지지체는 친수화 처리된 것인 박막 복합체 분리막.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리에테르-폴리퓨란(polyether-polyfuran), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(fully aromatic polyamide), 반 방향족 폴리아미드(semi-aromatic polyamide), 가교결합된 폴리아미드(crosslinked polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(cross linked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(crosslinked aralkyl polyamide) 및 레소시놀계 고분자(resorcinol based polymer)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를 포함하는 박막 복합체 분리막.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

선택층의 두께는 3 nm 내지 1 μ m인 박막 복합체 분리막.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO), 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 또는 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 사용되는 박막 복합체 분리막.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

역삼투 공정에 사용시 보론(Boron) 제거율은 80% 이상인 박막 복합체 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 탄화수소를 이용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 수처리 및 해수담수화 공정에 사용되는 분리막은 다공성 지지체 위에 선택층이 결합되어 있는 박막 복합체 형태로 제조된다. 선택층은 지지체 위에서 서로 섞이지 않는 두 종류의 용매 내에 각각 용해되어있는 두 유기단량체 간의 계면중합을 통해 제조된다.

[0004] 상용화 역삼투 분리막의 경우 일반적으로, 1 nm 내지 10 μ m의 기공을 가지는 다공성의 폴리술폰(polysulfone) 지지체 위에, 아민 단량체 수용액과 유기용매(주로 n-hexane)에 용해되어있는 아실클로라이드 단량체 용액을 이용하여 계면을 형성시키고, 형성된 계면에서 단량체간의 축합중합반응을 통해 가교된 폴라아마이드 선택층을 형성한다.

[0005] 일반적으로 담수에서 보론의 농도는 0.03 ppm 이하로 문제될 것이 없는 수준이다. 하지만 해수에 존재하는 보론의 농도는 4 내지 5 ppm으로 높은 수준이며, 상기 농도에서는 동식물과 사람의 생식기능에 장애를 일으킬 수 있다. 이에 따라, 식수에 대한 WHO의 수질기준은 보론 0.5 ppm 이하, EU의 수질기준은 보론 1 ppm 이하로 설정되었다.

[0006] 그러나, 보론은 해수 내에서 비이온화 물질인 붕산(boric acid, H_2BO_3) 형태로 존재하여, 일반적인 역삼투 분리막으로 제거하기가 어렵다고 보고되고 있다. 현재 일반적인 역삼투 분리막 사용시의 보론의 제거율은 Brackish RO 공정압력 조건(15.5 bar)에서 약 60 내지 70% 정도로, WHO의 수질기준에 미치지 못하는 상황이다.

[0007] 이에 따라 해수담수화에 있어서, 우수한 보론 제거율을 가지는 역삼투 분리막의 연구가 계속되고 있다.

[0009] 한편, 정삼투 분리기술은 반투막을 사이에 두고 압력을 가하는 역삼투 분리기술과는 달리, 외부 구동압력 없이 농도차에 의해 발생하는 삼투압을 이용하여 물질을 분리하는 수처리 공정기술이다. 상기 기술은 저에너지형 해수담수화 및 탈염, 하·폐수처리 등의 수처리 분야를 비롯하여, 식품 및 바이오 생산물의 정제, 염분차 발전을 통한 에너지 생산 등 다양한 공정 분야에 적용될 수 있다.

[0010] 최근 정삼투용 분리막은 수투과도를 향상시키기 위하여, 다공성 지지체와 박막 선택층으로 구성된 박막 복합체의 형태로 개발되고 있다. 상기 정삼투용 분리막의 성능은 선택층뿐만 아니라, 지지체의 물리화학적 구조에 큰 영향을 받는다. 즉, 정삼투용 분리막이 높은 수투과특성을 가지기 위해서는 높은 친수성, 높은 기공도 및 기공 연결도를 가지면서, 두께가 얇은 지지체를 사용하여 분리막 내 내부농도분극(internal concentration polarization, ICP)을 최소화시키는 것이 바람직하다. 또한, 높은 선택도를 갖는 선택층을 제조하기 위해서는 작고 균일한 기공구조를 갖는 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0011] 한편, 이상적인 분리막은 높은 투과성능, 선택도와 함께, 우수한 기계적·화학적 내구성을 가져, 다양한 응용환

경에 적용될 수 있어야 한다.

[0012] 현재까지, 지지체에 폴리설펜(polysulfone, PSF), 폴리에터설펜(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리케톤(polyketone) 등의 다양한 고분자들이 사용되었다. 폴리설펜의 경우, 유기용매에 대한 내구성이 약하여 공장폐수 또는 화학합성 폐기물과 같이 유기용매(DMF, NMP, toluene, THF 등)가 포함된 오염물을 처리하는 분야에는 사용할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허 제10-2015-0079180

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 종래 기술로 제조된 분리막은, 특히 WHO의 수질기준을 만족시킬 수 있는 보론의 제거가 불가능하였다.

[0016] 따라서, 본 발명은 기존의 분리막보다 우수한 보론 제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 우수한 수투과도, 염 제거율 및 염선택도를 가지는 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0020] 상기 선택층은 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조되며,

[0021] 상기 제 2 용매는 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트인 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 진술한 제조 방법에 의해 제조되며,

[0024] 지지체; 및

[0025] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 박막 복합체 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막의 제조 방법은 선택층의 제조시 유기용매로 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트를 사용하므로, 계면중합 과정에서 아민 단량체의 유기용매 증으로의 확산을 매우 빠르게 촉진시켜, 선택층의 합성 속도를 월등히 향상시킬 수 있다. 이를 통해, 기존의 박막 복합체 분리막의 선택층보다 매우 얇고 가교 밀도가 높은 선택층을 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 기존의 박막 복합체 분리막과 상용분리막 대비 매우 우수한 염(NaCl) 및 용질 제거율, 수투과도 및 염선택도를 가진다. 특히, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 매우 우수한 보론 제거율을 가진다. 따라서, 수처리용 박막 복합체 분리막으로 효율적이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 제 1 용매(물)에 용해되어 있는 제 1 유기단량체(MPD)의 제 2 용매(n-헥산 또는 톨루엔) 상으로의 확산 속도를 나타내는 그래프이다. 상기 그래프는 시간에 따른 제 1 용매와 제 2 용매에 용해되어 있는 MPD의 농도 비를 나타낸다.

도 2는 톨루엔, 자일렌 및 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막의 선택층의 표면 구조 비교 사진이다.

도 3은 톨루엔, 자일렌 및 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막의 단면 구조 비교 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체는 다공성 구조를 가질 수 있다.
- [0034] 이러한 지지체는 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다. 상기 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), polysulfone(PSF), 폴리에서설폰(polyethersulfone, PES) 및 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole, PBI)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 제조 방법에서는 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 친수화 처리에 의해 지지체의 표면에너지가 높아지므로, 선택층과의 결합력을 높일 수 있다. 이러한 친수화 처리는 지지체의 단면 또는 양면에 처리될 수 있으며, 단면에 처리될 경우 선택층이 형성되는 면에 처리될 수 있다. 일반적으로, 지지체는 소수성이므로, 상기 친수화 처리를 통해 선택층의 형성이 용이해 질 수 있다.
- [0037] 이러한 친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리될 수 있다.
- [0038] 상기 화학적 산화는 염산(hydrochloric acid), 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 또는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 포함하는 산성 용액이나, 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨(potassium hydroxide) 또는 수산화 암모늄(ammonium hydroxide)을 포함하는 염기성 용액을 이용할 수 있고, 플라즈마 처리를 이용할 경우 단면 및 양면을 처리할 수 있다. 무기물 코팅에서 무기물로는 구리 산화물(copper oxide), 아연 산화물(zinc oxide), 티타늄 산화물(titanium oxide), 주석 산화물(tin oxide) 또는 알루미늄 산화물(aluminum oxide) 등을 이용할 수 있으며, 고분자 코팅에서 고분자로는 폴리하이드록시에틸렌메타크릴레이트(polyhydroxyethylenemethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리하이드록시메틸렌(polyhydroxymethylene), 폴리아릴아민(polyallyl-amine), 폴리아미노스티렌(polyaminostyrene), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine) 등의 친수 특성이 있는 화합물을 이용할 수 있다.
- [0039] 일 구체예에서 지지체의 재질이 폴리아크릴로니트릴(PAN)이면 강염기 처리를, 폴리설폰(PSF)이면 황산 처리를 수행할 수 있으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)이면 건식 산소 플라즈마 처리를 수행하여 지지체의 친수성을 증가시킬 수 있다. 또한, 지지체의 재질이 폴리에틸렌(PE)이면 산소 플라즈마 처리 또는 고분자 처리를 수행할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서는 친수화 처리 후, 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 세척 용매로는 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 물 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성되며, 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막으로 매끈한 표면을 가진다.
- [0042] 본 발명에서 선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이코팅법, 스핀코팅법 또는 층상조립(layer-by-layer)법을

통해 형성될 수 있으며, 본 발명에서는 계면중합법을 통해 형성될 수 있다.

- [0043] 본 발명에서 상기 계면중합을 이용한 선택층의 형성은, 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조할 수 있다.
- [0044] 일 구체예에서, 상기 제 1 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아민 또는 하이드록실기를 가지는 분자로서, m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), 레조르시놀(resorcinol), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 피페라진(piperazine: PIP), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 이소포론디아민(isophoroediamine: IPDA), 4,4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), M-자일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA) 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS) 및 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. . 상기 제 1 용액에서 제 1 유기단량체의 농도는 1 내지 10 w/v.% 또는 3 내지 6 w/v.%일 수 있다.
- [0045] 일 구체예에서, 제 1 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 아세톤 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0046] 일 구체예에서, 제 2 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아실클로라이드기를 가지는 분자로서, 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 1-이소시아네이트-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 제 2 용액에서 제 2 유기단량체의 농도는 0.01 내지 4 w/v.% 또는 0.1 내지 2 w/v.%일 수 있다.
- [0047] 또한, 제 2 용매(유기용매)는 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 큐멘(cumene) 또는 디부틸 프탈레이트(dibutyl Phthalate)일 수 있다. 상기 자일렌은 m-자일렌(m-xylene), o-자일렌(o-xylene) 및 p-자일렌(p-xylene)이며, 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 실시예에서는 제 2 용매로 톨루엔 또는 자일렌을 사용할 수 있다.
- [0049] 기존의 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서는 유기용매로 n-헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매를 사용한다. 상기 n-헥산을 사용할 경우 보론 제거율은 약 60%로 낮은 효율을 보이며, 수투과도도 낮은 값을 가진다(본 발명의 비교예 1). 본 발명에서는 유기용매로 전술한 용매를 사용하여, 제 1 유기단량체의 유기용매층으로의 확산을 매우 빠르게 촉진시켜 보론 제거율이 매우 우수한 분리막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막은 상기 보론 제거율뿐만 아니라, 수투과도, 염(NaCl) 제거율 및 염선택도도 매우 우수한 효과를 가진다. 이는, 톨루엔 또는 n-헥산으로의 MPD의 확산 속도를 비교한 도 1의 그래프에서와 같이, n-헥산 대비 톨루엔으로의 MPD의 확산 속도가 매우 높은 것으로부터 확인할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 실시예에서는 제 1 용액은 아민 단량체를 포함하고, 제 2 용액은 아실클로라이드 단량체를 포함하므로, 상기 단량체들 간의 계면중합을 통해 폴리아마이드(polyamide)를 포함하는 선택층을 합성할 수 있다.
- [0051] 일 구체예에서, 지지체 상에 제 1 용액을 도포한 후, 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 제 1 용액의 제거는 특별히 한정하지는 않으나, 에어건을 사용하거나 롤러를 사용하는 것이 좋다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막을 제공한다.
- [0055] 상기 박막 복합체 분리막은 지지체; 및
- [0056] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함할 수 있다.

- [0057] 본 발명에서 지지체는 다공성의 구조를 가지며, 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체로 전술한 지지체를 사용할 수 있다.
- [0058] 본 발명에서 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 5 내지 200 μm , 10 내지 200 μm 또는 20 내지 170 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 박막 복합체 분리막으로서의 우수한 성능을 구현할 수 있다. 200 μm 를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 5 내지 200 μm 로 조절하는 것이 좋다.
- [0059] 또한, 지지체의 기공 크기는 1 내지 10000 nm, 1 내지 100 nm 또는 10 내지 30 nm일 수 있다. 또한, 기공도는 20 내지 90%, 30 내지 90%, 40 내지 90% 또는 50 내지 90%일 수 있다. 상기 기공 크기 및 기공도에서 우수한 물성을 가질 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 지지체는 친수화 처리된 지지체일 수 있다. 상기 친수화 처리는 전술한 바와 같다.
- [0061] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성된다. 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막이다.
- [0062] 상기 선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리에테르-폴리퓨란(polyether-polyfuran), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(fully aromatic polyamide), 반 방향족 폴리아미드(semi-aromatic polyamide), 가교결합된 폴리아미드(crosslinked polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(cross linked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(crosslinked aralkyl polyamide) 및 레소시놀계 고분자(resorcinol based polymer)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있다.
- [0063] 이러한 선택층의 두께는 3 nm 내지 1 μm , 5 내지 500 nm 또는 5 내지 200 nm일 수 있다. 특히, 본 발명에서는 제 2 용매로 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트의 방향족 탄화수소를 사용하므로, 두께가 5 내지 80 nm, 5 내지 50 nm, 5 내지 30 nm 또는 10 내지 25 nm인 얇은 두께의 선택층을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO), 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 및 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 사용될 수 있다. 이때, 정삼투는 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 또는 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO)일 수 있다.
- [0065] 특히, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 역삼투 공정에 사용될 경우, 얇은 선택층 두께를 가지고, 우수한 보론 제거율 및 염(NaCl) 제거율을 가진다. 이러한 박막 복합체 분리막의 보론 제거율은 80% 이상, 85% 이상, 89% 이상 또는 90% 이상일 수 있다. 또한, 염(NaCl) 제거율은 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상일 수 있다.
- [0066] 상기 보론 제거율 및 염(NaCl) 제거율은 Cross-flow filtration 장치를 이용하여, 유량 1 L/min, 25 $^{\circ}\text{C}$, 15.5 bar의 고압 조건에서, 5 ppm의 보론 수용액을 박막 복합체 분리막에 투과시켰을 때의 제거율을 나타낸다.
- [0067] 따라서, 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 보론(Boron) 제거용 또는 염(NaCl) 제거용 역삼투용 박막 복합체 분리막일 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 정삼투 공정에 사용될 경우, 우수한 염(NaCl) 제거율을 가진다.
- [0070] 일 구체예에서, 유량 0.6 Lmin^{-1} 및 25 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 M의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과도(J_w)는 20 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 이상 또는 30 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 이상일 수 있고, 염선택도(J_w/J_s)는 0.3 Lg^{-1} 이하일 수 있다.
- [0071] 따라서, 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 염(NaCl) 제거용 정삼투용 박막 복합체 분리막일 수 있다.
- [0073] 실시예
- [0074] 참고예 1. 용매의 종류에 따른 유기단량체 확산 속도 평가

- [0075] 용매의 종류에 따른 유기단량체의 확산 정도를 측정하였다.
- [0076] 먼저 50 mL 비커에 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD) 4 w/v.% 수용액 20 mL를 넣고, 그 위에 유기용매 20 mL를 부어주었다. 이 때, 유기용매로 n-헥산과 톨루엔을 사용하였다.
- [0077] 이 후, 시간(0, 5, 10, 15 및 25 시간)에 따라 유기용매층(n-헥산층 및 톨루엔층)의 MPD 농도를 HPLC(High-performance liquid chromatography)를 이용하여 분석하였다. 그리고, 수용액 층에서 유기용매 층으로 확산된 MPD의 양을 계산하여 비교하고, 이를 통해, 수용액 내 MPD의 유기용매 층으로의 확산속도와 확산정도를 평가하였다.
- [0079] 본 발명에서 도 1은 물에 녹아있는 MPD가 방향족 탄화수소인 톨루엔과 지방족 탄화수소인 n-헥산으로 확산되는 속도를 시간에 따라 측정한 결과를 도시한 그래프이다.
- [0080] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, MPD는 톨루엔에서 n-헥산과 비교하여 매우 우수한 확산속도를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3. 역삼투용 박막 복합체 분리막 제조**
- [0083] 1) 다공성 지지체
- [0084] 표면 기공 크기가 10 내지 30 nm인 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)(이하, 폴리아크릴로니트릴 지지체) 또는 표면 기공 크기가 100 내지 300 nm인 산소 플라즈마(O₂-plasma) 처리 또는 폴리도파민이 코팅 처리된 친수성 폴리에틸렌(polyethylene, PE)(이하, 폴리에틸렌 지지체)을 다공성 지지체로 사용하였다.
- [0086] 이때, 상기 폴리에틸렌에의 산소 플라즈마 처리는 UVFAB systems(CUTE-MPR)을 사용하여 0.09 kPa의 압력 및 20 W의 플라즈마 세기하에서 20초 동안 처리를 수행하였다. 또한, 폴리도파민 코팅 처리는 Tris-HCl 버퍼 용액(10mM) 및 에탄올 1:1 혼합 용액에 도파민 하이드로클로라이드를 녹인 후(도파민 용액(2 g/L) 제조), 상기 도파민 용액에 폴리에틸렌을 40℃에서 8시간 동안 담지하여 수행하였다.
- [0088] 2) 선택층 제조
- [0089] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD)을 사용하였다. 상기 제 1 용액에서 MPD의 농도는 4 w/v.% 였다.
- [0090] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔(toluene), 자일렌(mixture of o-, m-, p-xylene, 대정화금) 또는 n-헥산을 사용하고(표 1), 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC)를 사용하였다. 상기 제 2 용액에서 TMC의 농도는 1 w/v.% 였다.

표 1

	지지체	제 2 용액의 용매
실시예 1	PAN	톨루엔
실시예 2		자일렌
비교예 1		n-헥산
실시예 3	산소플라즈마 처리된 PE	톨루엔
비교예 2		n-헥산
실시예 4	폴리도파민이 코팅된 PE	톨루엔
비교예 3		n-헥산

- [0094] 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.
- [0095] (1) 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.
- [0096] (2) 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 제 1 용액 20 ml 부어 지지체 내에 제 1 용액을 함침시켰다.
- [0097] (3) 제 1 용액을 제거하고, 지지체 표면에 남은 미량의 제 1 용액을 에어건을 사용하여 제거하였다.
- [0098] (4) 그 위에 제 2 용액을 부어 계면중합반응을 통해 선택층을 합성하였다.
- [0099] 5) 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 상온에서 3분 동안 건조하였다.
- [0100] (6) 70℃의 오븐에 넣고 5분 동안 건조한 후, 상온의 물에 넣어 보관하였다.

[0102] 비교예 4. 상용 역삼투막

[0103] 상용 역삼투막(Hydranautics- SWC4+)을 사용하였다.

[0105] 본 발명에서 도 2 및 도 3은 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조된 박막 복합체 분리막의 표면 구조(도 2, 선택층 표면) 및 단면 구조(도 3)를 나타낸 사진이다. 상기 도 2는 SEM 이미지이며, 도 3은 TEM 이미지이다.

[0106] 상기 도에 나타난 바와 같이, 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔 또는 자일렌을 사용할 경우, 고밀도를 가지며 약 20 nm의 얇은 두께를 가지는 선택층을 제조할 수 있다.

[0107] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 선택층의 두께가 얇아 수투과도가 높으며, 선택층이 고밀도이므로 염제거율이 우수한 특성을 가진다.

[0109] 실험예 1. 성능 실험

[0110] (1) 조건

[0111] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 박막 복합체 분리막에 대하여 Cross-flow filtration 장치(Septra Tek 사)를 이용하여 성능을 실험하였다.

[0112] 구체적으로, 유량 1 L/min, 온도 25℃, 압력 15.5 bar의 공정조건에서 2000 ppm NaCl 수용액 또는 5 ppm 보론 수용액을 분리막에 투과시켜, 수투과도, 염(NaCl) 제거율 및 보론 제거율을 측정하였다.

[0113] 상기 수투과도는 분리막 단위면적당, 단위시간당 투과된 물의 양으로부터 계산하였고, 염 또는 보론 제거율은 공급용액과 투과용액의 NaCl 또는 보론의 농도를 측정하여 계산하였다.

[0115] (2) 결과

[0116] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0118]	지지체/분리막	제 2 용액의 용매	수투과도 ($Lm^{-2}h^{-1}$)	NaCl 제거율 (%)	보론 제거율 (%)
	PAN	톨루엔	26.1	99.9	90.3
		자일렌	25.5	99.8	89.2
		n-헥산	8.7	96.8	60.4
	산소플라즈마 처리 PE	톨루엔	45.3	99.7	85.1
		n-헥산	26.2	99.5	82.8
	폴리도파민 코팅 PE	톨루엔	45.5	99.7	85.4
		n-헥산	26.3	99.5	82.9

비교예 4	상용 역삼투막 (Hydranautics- SWC4+)	21.0	99.1	64.8
-------	----------------------------------	------	------	------

- [0120] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막(역삼투용)은 제조시 사용된 제 2 용매(유기용매)의 종류에 따라 성능차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 구체적으로, 용매로 방향족 탄화수소, 즉 톨루엔 또는 자일렌을 사용한 실시예의 박막 복합체 분리막(실시예 1 내지 4)은 기존의 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막(비교예 1 내지 3)뿐만 아니라 상용 역삼투막(비교예 4)보다 우수한 수투과도 및 NaCl 제거율을 보였다. 또한, 매우 우수한 보론 제거율을 보였다.
- [0122] 이는 기존 박막 복합체 분리막 제조기술(비교예 1 내지 3)의 경우, 선택층의 두께를 얇고, 구조를 고밀도로 만들지 못하므로, 낮은 수투과도, 낮은 염(NaCl) 제거율 및 낮은 보론 제거율을 보이는 것이다.
- [0123] 반면, 본 발명에서는 두께가 얇고 고밀도를 가지는 선택층을 제조하여, 높은 수투과도, 높은 염(NaCl) 제거율, 및 높은 보론 제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

[0125] **실시예 5 내지 6 및 비교예 5 내지 6. 정삼투용 박막 복합체 분리막 제조**

- [0126] 1) 다공성 지지체
- [0127] 표면 기공 크기가 10 내지 30 nm인 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 또는 표면 기공 크기가 100 내지 300 nm인 폴리도파민이 코팅 처리된 친수성 폴리에틸렌(polyethylene, PE)을 다공성 지지체로 사용하였다.
- [0128] 이때, 폴리도파민의 코팅 처리는 실시예 4에서와 같이 수행하였다.
- [0129] 2) 선택층 제조
- [0130] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD)을 사용하였다. 상기 제 1 용액에서 MPD의 농도는 5 w/v.% 였다.
- [0131] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔(toluene) 또는 n-헥산을 사용하고, 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC)를 사용하였다. 상기 제 2 용액에서 TMC의 농도는 1 w/v.% 였다.

표 3

[0133]

	지지체	제 2 용액의 유기용매
실시예 5	PAN	톨루엔
비교예 5	PAN	n-헥산
실시예 6	폴리도파민이 코팅된 PE	톨루엔
비교예 6	폴리도파민이 코팅된 PE	n-헥산

- [0135] 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.
- [0136] (1) 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.
- [0137] (2) 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 제 1 용액 20 ml 부어 지지체 내에 제 1 용액을 함침시켰다.
- [0138] (3) 제 1 용액을 제거하고, 지지체 표면에 남은 미량의 제 1 용액을 에어건을 사용하여 제거하였다.
- [0139] (4) 그 위에 제 2 용액을 부어 계면중합반응을 통해 선택층을 합성하였다.
- [0140] 5) 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 상온에서 3분 동안 건조하였다.

[0141] (6) 70℃의 오븐에 넣고 5분 동안 건조 한 후, 상온의 물에 넣어 보관하였다.

[0143] **비교예 7**

[0144] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 CTA 단일 분리막을 사용하였다.

[0146] **비교예 8**

[0147] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 TFC 박막 복합체 분리막을 사용하였다.

[0149] **실험예 2. 성능 실험**

[0150] (1) 조건

[0151] 정삼투 공정에서 실시예 5 내지 6 및 비교예 5 내지 8에서 제조된 박막 복합체 분리막의 성능(수투과도, 역염투과도 및 염선택도)을 비교하였다.

[0152] 구체적으로, 박막 복합체 분리막을 유량 0.6 Lmin^{-1} , $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 공정조건에서 1 M의 NaCl 유도용액을 사용하여 수투과도, 역염투과도 및 염선택도를 비교하였다.

[0154] (2) 결과

[0155] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

표 4

[0157]

	지지체 /분리막	제 2 유기 단량 체 용액의 용매	수투과도 ($J_w, \text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	역염투과도 ($J_s, \text{gm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	염선택도 ($J_s/J_w, \text{g}^{-1} \text{L}$)
실시예 5	PAN	톨루엔	33.4	5.6	0.17
비교예 5		n-헥산	15.6	4.8	0.31
실시예 6	폴리도파민 코팅 PE	톨루엔	53.0	14.8	0.28
비교예 6		n-헥산	26.7	9.8	0.37
비교예 7	상용 정삼투막 (HTI-CTA)	-	11.8	6.7	0.57
비교예 8	상용 정삼투막(HTI-TFC)	-	16.0	12.1	0.76

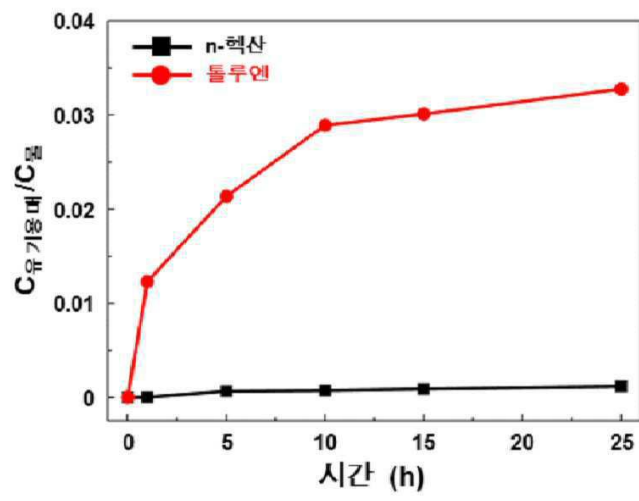
[0159] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막(정삼투용)은 제조시 사용된 제 2 용매(유기용매)의 종류에 따라 성능차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0160] 구체적으로, 용매로 방향족 탄화수소, 즉 톨루엔을 사용한 실시예의 박막 복합체 분리막(실시예 5 내지 6)은 기존의 n-헥산을 사용한 박막 복합체 분리막(비교예 5 내지 6)뿐만아니라 상용 정삼투막(비교예 7 내지 8) 보다 우수한 수투과도 및 염선택도를 보였다.

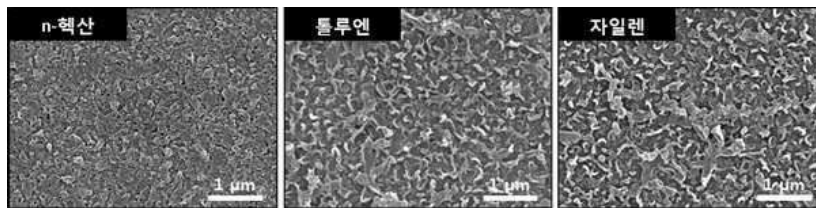
[0161] 본 발명에서는 두께가 얇고 고밀도를 가지는 선택층을 제조하여, 높은 수투과도 및 높은 염선택도를 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

