

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0141266 (43) 공개일자 2014년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 61/02 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0062828	(72) 발명자 김성현 서울 강남구 영동대로 210, 5동 1008호 (대치동, 쌍용아파트)	
(22) 출원일자 2013년05월31일 심사청구일자 2013년05월31일	김상곤 서울 성북구 안암로9가길 77, B동 407호 (안암동5가, 조이캐슬) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인충현	

전체 청구항 수 : 총 12 항

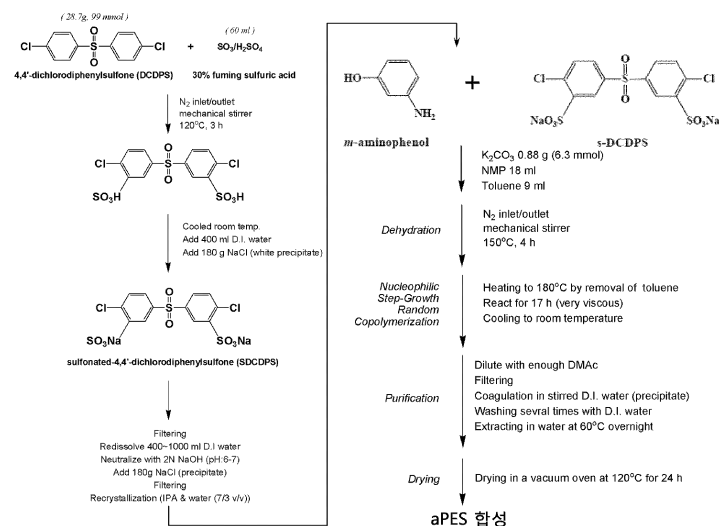
(54) 발명의 명칭 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법에 따라 제조된 역삼투막은 해수를 담수하는데 있어, 우수한 투과 유량을 유지하면서 내염소성 및 내화학성이 우수한 역삼투막에 해당하게 된다. 그리하여 내구성을 크게 향상시켜 수명이 연장된 역삼투막의 제공이 가능하게 된다. 이를 통해 해수를 이용한 수자원을 확보하는 과정에서 그 비용을 절감하는 것이 가능하며, 나아가서는 안정적인 수자원 확보에 크게 기여하게 된다.

대표도



(72) 발명자

현동훈

제주 서귀포시 동홍중앙로 61, 102동 803호 (동홍동, 동홍대림아파트)

전병희

서울 양천구 목동동로 391, 2202호 (목동, 현대파크빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10CPTA-A044737-05-000000

부처명 건설교통기술평가원

연구관리전문기관 청정화공시스템연구소

연구사업명 플랜트기술고도화사업

연구과제명 고내구성 차세대 해수담수화 플랜트 건설용 국산막 제조 및 모듈 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2007.08.31 ~ 2012.08.28

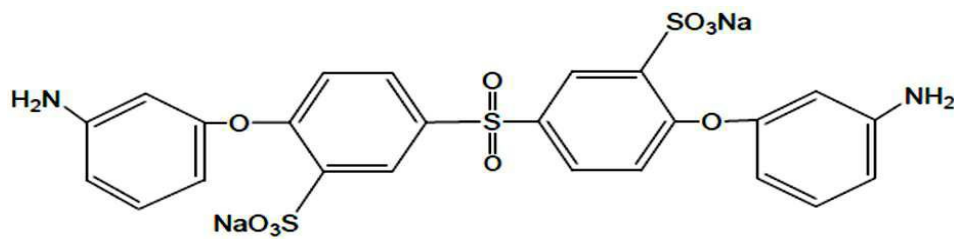
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 표면 개질된 제올라이트 입자를 포함하고,

상기 제올라이트 입자는 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질된 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막.

[화학식 1]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 표면이 개질된 제올라이트 입자의 크기는 50 nm-300 nm인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 해수 담수용 역삼투막의 염제거율은 98.5-99.3 %인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 해수 담수용 역삼투막의 내염소성은 88.0-92.0 %인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 해수 담수용 역삼투막의 투과 유량은 35-40 L/m²h인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막.

청구항 6

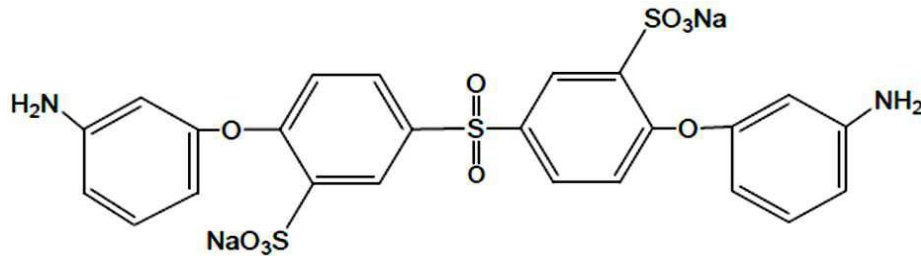
- 1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 아민 화합물을 합성하는 단계;
- 2) 상기 화합물 및 제올라이트 입자를 반응 유도제에 첨가하는 단계;
- 3) 상기 혼합된 용액에 역삼투막 지지층을 침지시키는 단계;
- 4) 상기 침지 후 열을 가하여 용액을 제거하는 단계;
- 5) 상기 4) 단계를 거친 역삼투막 지지층을 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl

chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상이 용해된 핵산 용액에 담지하여 계면 중합시키는 단계; 및

6) 상기 5)단계를 거친 역삼투막 지지층을 열처리하는 단계;

를 포함하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 반응 유도제는 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 2)단계에서 상기 반응유도제의 농도는 0.5-1.5 %의 농도이며, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 전체 혼합물 내에서 0.5-5 중량%로 첨가되고, 상기 제올라이트 입자는 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물에 대하여 0.1-5 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 4)단계에서 가해지는 열은 40-50 ℃인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 5)단계에서의 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상은 상기 핵산 용액에 대하여 0.5-1.5%로 용해된 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 5)단계의 핵산 용액은 농도가 0.5-1.5%인 것을 특징으로 하며, 사이클로헥산(Cyclohexane), 헥산(hexane),

노말헥산 (n-hexane) 및 아이소헥산 (isohexane)로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 6)단계에서 행하는 열처리는 60-70 ℃의 온도로 이루어지는 것을 특징으로 하는 해수 담수용 역삼투막의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 해수 담수용 역삼투막은 분자 수준의 물질을 분리하고 해수에서 염을 제거하여 가정 및 공업용 용수를 생산하는데 효율적으로 활용되고 있다. 이러한 역삼투막에 있어서, 그 성능을 좌우하는 중요한 요인은 역삼투막의 염제거율과 투과유량이며, 현재 가장 널리 사용되는 상업용 역삼투막은 두 개의 아민 치환체를 함유하는 방향족 폴리아민과 세 개 이상의 아실할라이드 관능기를 갖는 방향족의 아실할라이드를 미세 다공성 폴리술폰 지지체 상에서 계면중합함으로써 얻어지는 역삼투막이다. 특히 물에 녹인 메타페닐렌디아민을 프레온에 녹인 트리메조일 클로라이드와 반응시켰을 때 얻어진 화합물로 역삼투막을 제조하는 경우 그 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 폴리아미드 역삼투막의 경우 투과 유량이 낮아 생산성이 떨어지며, 아마이드 결합의 낮은 내염소성으로 인하여 막의 수명이 길지 않은 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

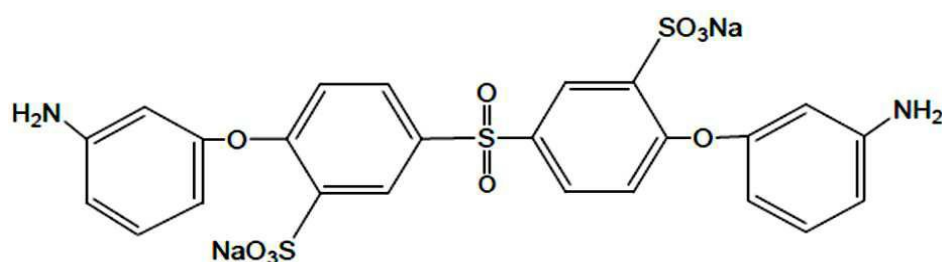
[0003] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 투과 유량이 우수하고, 내염소성 및 내화학적성이 우수한 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 특징에 따른 해수 담수용 역삼투막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 표면 개질된 제올라이트 입자를 포함하고,

[0005] 상기 제올라이트 입자는 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질된 것을 특징으로 한다.

[0006] [화학식 1]



[0007]

[0008] 또한 상기 표면이 개질된 제올라이트 입자의 크기는 50 nm-300 nm인 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한 상기 해수 담수용 역삼투막의 염제거율은 98.5-99.3 %인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한 상기 해수 담수용 역삼투막의 내염소성은 88.0-92.0 %인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한 상기 해수 담수용 역삼투막의 투과 유량은 35-40 L/m²h인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 해수 담수용 역삼투막의 제조방법은

[0013] 1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 아민 화합물을 합성하는 단계;

[0014] 2) 상기 화합물 및 제올라이트 입자를 반응 유도제에 첨가하는 단계;

[0015] 3) 상기 혼합된 용액에 역삼투막 지지층을 침지시키는 단계;

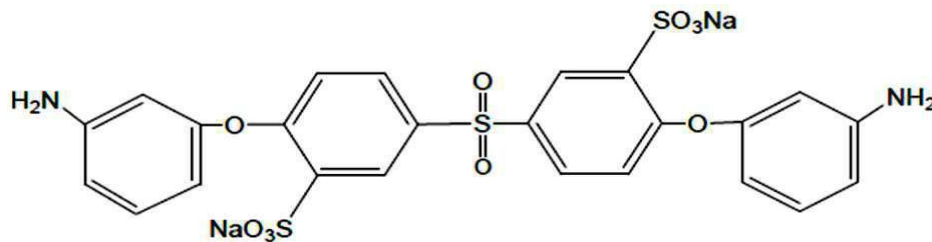
[0016] 4) 상기 침지 후 열을 가하여 용액을 제거하는 단계;

[0017] 5) 상기 4)단계를 거친 역삼투막 지지층을 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상이 용해된 핵산 용액에 담지하여 계면 중합시키는 단계; 및

[0018] 6) 상기 5)단계를 거친 역삼투막 지지층을 열처리하는 단계;

[0019] 를 포함한다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 또한 상기 반응 유도제는 트리에틸아민인 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한 상기 2)단계에서 상기 반응유도제의 농도는 0.5-1.5 %의 농도이며, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 전체 혼합물 내에서 0.5-5 중량%로 첨가되고, 상기 제올라이트 입자는 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물에 대하여 1-5 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한 상기 4)단계에서 가해지는 열은 40-50 ℃인 것을 특징으로 한다.

[0025] 또한 상기 5)단계에서의 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상은 상기 핵산 용액에 대하여 0.5-1.5 %로 용해된 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한 상기 5)단계의 핵산 용액은 농도가 0.5-1.5 %인 것을 특징으로 하며, 사이클로헥산(Cyclohexane), 헥산(hexane), 노말헥산(n-hexane) 및 아이소헥산(isohexane)으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한 상기 6)단계에서 행하는 열처리는 60-70 ℃의 온도로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조방법에 따라 제조된 역삼투막은 해수를 담수하는데 있어, 우

수한 투과 유량을 유지하면서 내염소성 및 내화학성이 우수한 역삼투막에 해당하게 된다. 그리하여 내구성을 크게 향상시켜 수명이 연장된 역삼투막의 제공이 가능하게 된다. 이를 통해 해수를 이용한 수자원을 확보하는 과정에서 그 비용을 절감하는 것이 가능하며, 나아가서는 안정적인 수자원 확보에 크게 기여하게 된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 화합물의 합성 과정을 도식화 한 그림이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예와 비교예 3의 경우 시간의 경과에 따른 역삼투막의 염제거율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예와 비교예 3의 경우 시간의 경과에 따른 역삼투막의 투과 유량을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예의 경우 합성된 제올라이트 입자의 함량에 따른 염제거율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예의 경우 합성된 제올라이트 입자의 함량에 따른 투과 유량을 나타낸 그래프이다.

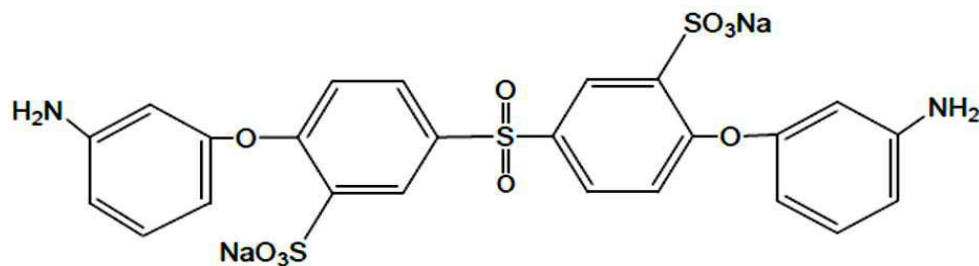
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이에 본 발명자들은 우수한 투과 유량을 유지하면서 내염소성 및 내화학성이 우수하여 내구성을 향상시킨 해수 담수용 역삼투막을 개발하기 위해 예의 연구 노력한 결과, 본 발명에 따른 해수 담수용 역삼투막 및 이의 제조 방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

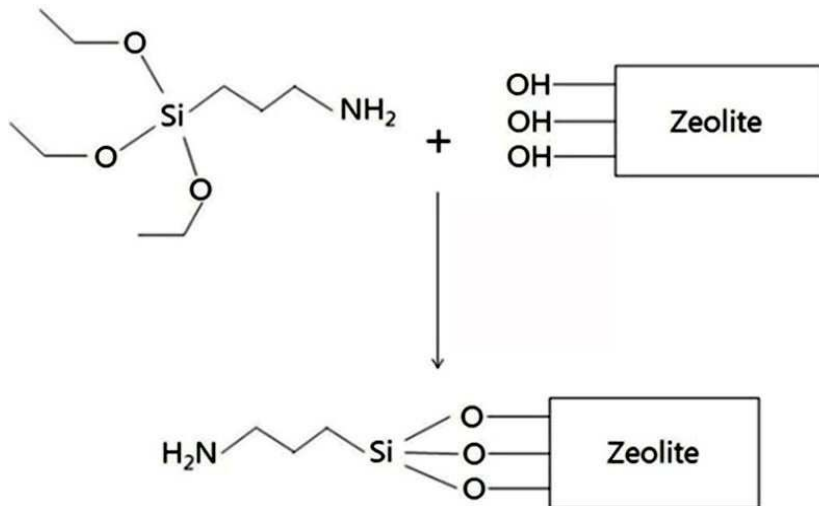
구체적으로 본 발명에 따른 해수 담수용 역삼투막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 표면 개질된 제올라이트 입자를 포함하고,

상기 제올라이트 입자는 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질된 것을 특징으로 한다.

화학식 1



[0037] [반응식 1]



[0038]

[0039] 상기 표면이 개질된 제올라이트 입자의 크기는 50-300 nm인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 100-200 nm이다. 상기 표면이 개질된 제올라이트 입자가 50 nm 미만인 경우에는 분산성을 향상시키는 효과가 미비하여 바람직하지 않으며, 상기 표면이 개질된 제올라이트 입자가 300 nm를 초과하는 경우에는 역삼투막의 투과 유량을 저하시키게 되어 바람직하지 않다.

[0040] 상기 해수 담수용 역삼투막의 염제거율은 98.5-99.3 %이며, 내염소성은 88.0-92.0 %이고, 투과 유량은 35-40 L/m²h인 것을 특징으로 한다. 상기 범위로 염제거율, 내염소성 및 투과 유량이 달성됨은 역삼투막으로서의 내구성이 우수하며, 수명이 보다 향상되는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 해수 담수용 역삼투막의 제조방법은

[0042] 1) 하기 [화학식 1]로 표시되는 아민 화합물을 합성하는 단계;

[0043] 2) 상기 화합물 및 제올라이트 입자를 반응 유도제에 첨가하는 단계;

[0044] 3) 상기 혼합된 용액에 역삼투막 지지층을 침지시키는 단계;

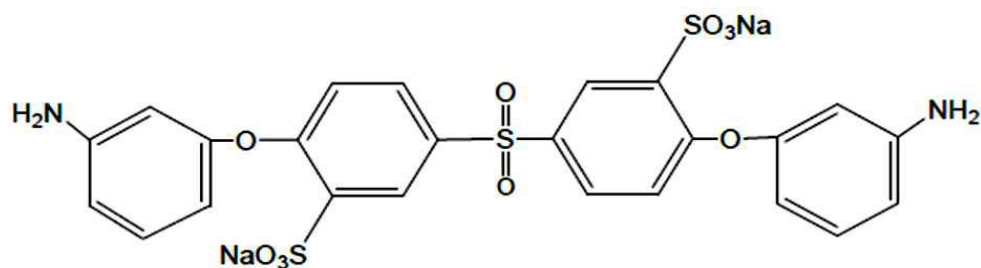
[0045] 4) 상기 침지 후 열을 가하여 용액을 제거하는 단계;

[0046] 5) 상기 4)단계를 거친 역삼투막 지지층을 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상이 용해된 핵산 용액에 담지하여 계면 중합시키는 단계; 및

[0047] 6) 상기 5)단계를 거친 역삼투막 지지층을 열처리하는 단계;

[0048] 를 포함한다.

[0049] [화학식 1]



[0050]

- [0051] 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 상기 2)단계의 반응 유도제에 첨가하여 본 발명에 따른 해수 담수용 역삼투막을 제조하게 되면 상기 화합물이 아민기를 포함하기 때문에 상기 5)단계에서의 계면 중합이 보다 용이할 수 있으며, 또한 슬폰기를 포함하기 때문에 친수성이 우수하고, 내구성 및 내화학성이 우수하여 역삼투막의 전체적인 내구성 향상에 기여할 수 있으며, 특별히 촉매나 추가 공정을 행하여 역삼투막을 제조할 필요가 없기 때문에 역삼투막의 대량 생산이 용이하게 된다.
- [0052] 상기 반응 유도제는 반응을 유도하기 위해 쓰이며, 상기 반응을 유도하는 것이라면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 트리에틸아민인 것이 바람직하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 첨가됨으로 인해 아민 용액을 형성하게 된다.
- [0053] 상기 반응 유도제에 제올라이트 입자를 첨가함으로써 인해 제올라이트 입자는 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질될 수 있다.
- [0054] 또한 상기 반응유도제의 농도는 0.5-1.5 %의 농도인 것이 바람직하다. 또한 특별히 이에 제한되는 것은 아니지만 상기 제올라이트 입자가 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질되는 바람직한 일 실시예는 상기 [반응식 1]로 표시되는 반응에 의해 개질되는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 제올라이트 입자가 말단에 아민기를 갖는 트리에폭시실란기로 개질되면 본 발명에 따른 역삼투막의 내화학적 및 내염소성의 향상에 기여하여 전체적인 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 상기 2)단계에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전체 혼합액 내에서 0.5-5 중량%로 첨가되는 것이 바람직하데, 상기 화합물이 0.5 중량% 미만으로 첨가되는 경우 충분한 내염소성 및 내화학적 향상의 효과를 달성할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 화합물이 5중량%를 초과하여 첨가되면 상기 화합물로 달성하려는 내화학적 및 내염소성을 충분히 달성하였음에도 과다한 양을 투입하는 것이 되어 바람직하지 않다.
- [0057] 상기 2)단계에서 제올라이트 입자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대하여 1-5 중량%로 첨가되는 것이 바람직하데, 상기 제올라이트 입자가 1 중량% 미만으로 첨가되는 경우 내화학적 및 분산성 향상에 미치는 효과가 미비하여 바람직하지 않으며, 상기 제올라이트 입자가 5 중량%를 초과하여 첨가되면 투과 유량을 저하시키게 되어 바람직하지 않다.
- [0058] 상기 4)단계에서 가해지는 열은 바람직하게는 40-50 ℃인 것이 바람직하데, 상기 열이 40 ℃ 미만인 경우에는 제올라이트 표면의 개질에 필요한 충분한 반응을 이끌어 낼 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 온도가 50 ℃를 초과하는 경우에는 필요 이상의 온도를 투입하는 것이 되어 생산 단가를 상승시킬 수 있음과 동시에 역삼투막 지지층의 상태를 변형시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0059] 상기 5)단계는 상기 지지층을 계면 중합시키기 위해 수행하는 것이며, 상기 트리메조일클로라이드(TMC), 벤조일클로라이드(BC, Benzoyl chloride), P-톨루올클로라이드(PTC, P-toluoyl chloride), 펜타오일클로라이드(PC, Phthaloyl chloride), 이소프탈로일클로라이드(IPC, Isophthaloyl chloride) 및 테레프탈로일클로라이드(Terephthaloyl chloride)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 것은 상기 핵산 용액에 대하여 0.5-1.5 %로 용해되는 것이 바람직하데, 0.5 %미만으로 용해되는 경우에는 충분한 계면 중합 반응을 수행하기 어려워 바람직하지 않으며, 1.5 %를 초과하여 용해되는 경우에는 충분한 계면 중합을 수행하였음에도 필요 이상으로 첨가하는 것이 되어 비효율적이므로 바람직하지 않다.
- [0060] 상기 5)단계에서 핵산 용액은 사이클로헥산(Cyclohexane), 헥산(hexane), 노말헥산(n-hexane) 및 아이소헥산(isohexane)로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0061] 또한 상기 핵산 용액은 전체 혼합물 내에서 0.5-1.5 % 농도인 것이 바람직하데, 상기 핵산 용액이 0.5 %농도 미만인 경우에는 충분한 계면 중합을 수행할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 핵산 용액이 1.5 % 농도를 초과하는 경우에는 충분한 계면 중합을 수행하였음에도 필요 이상의 과다한 양이 투입되어 비효율적이므로 바람직하지 않다.
- [0062] 상기 6)단계에서의 열처리는 60-70 ℃에서 수행되는 것이 바람직하데, 상기 열처리가 60 ℃미만에서 수행되는 경우 계면 중합의 효과를 충분히 달성하기 어려워 바람직하지 않으며, 상기 열처리의 온도가 70 ℃를 초과하는 경우에는 지지층의 상태를 변형시킬 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0063] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이

하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

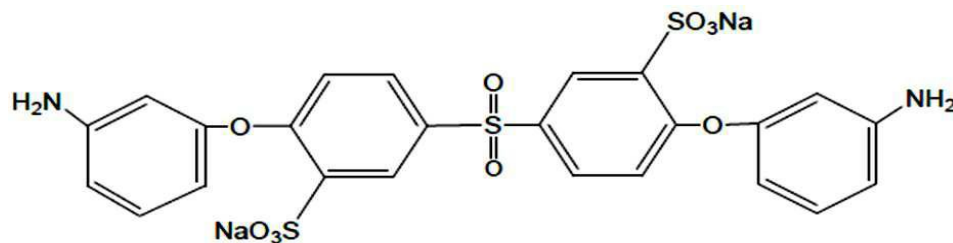
[0064] 실시예

[0065] <aPES의 합성>

[0066] 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(DCDPS)(28.7 g, 99 mmol)와 30 %의 fuming sulfuric acid(60 ml)을 혼합하였다. 그리고 이를 질소 분위기 하에서 교반기를 통해 120 °C의 온도로 3 시간 동안 교반하였다. 그 후 이를 상온에서 냉각시켰다. 그리고 나서 여기에 400 ml의 D.I. water를 첨가하였으며, 또한 여기에 흰색의 촉발제로서 NaCl 180 g을 첨가하였다. 그리하여 sulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone(S-DCDPS)를 합성하였고, 이를 필터링하였다. 그리고 이를 1000 ml의 D.I. water에 용해시켰으며, 또한 이를 2 N NaOH(pH: 6.5)와 함께 중성화하였다. 그 후 여기에 촉발제로서 NaCl 180 g을 첨가하였으며, 이를 필터링하였다. 그리고 이를 재결정(recrystallization, IPA & water(7/7 v/v))하였다.

[0067] 이렇게 재결정 된 sulfonated-4,4'-dichlorodiphenylsulfone(S-DCDPS)를 m-aminophenol과 함께 K₂CO₃ 0.88 g(6.3 mmol), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 18 ml, 톨루엔 9 ml에 혼합하였다. 그리고 이를 질소 분위기 하에서 교반기를 사용하여 150 °C에서 4 시간 동안 교반하면서 탈수(dehydration)시켰다. 그리고 180 °C까지 가열하여 톨루엔을 제거하였으며, 이를 점성이 부여되도록 17 시간 동안 반응시킨 후, 이를 다시 상온에서 냉각시켜 친핵체 단계 성장 무작위 중합반응(Nucleophilic Step-Growth Random Copolymerization)을 수행하였다. 그리고 이렇게 재결정 후, 이를 다시 정제하기 위해 충분한 DMAc에 희석하였다. 그리고 이를 D.I. water에서 교반한 후 응집 침전하였다. 그리고 이를 다시 D.I water로 2 시간에 걸쳐 수세하였다. 그리고 60 °C에서 12 시간 동안 물에서 추출하여 정제하였다. 그리고 이를 24시간 동안 120°C의 진공 오븐에서 건조하였다. 이렇게 수득된 화합물은 aPES라 명명하였으며, 이는 하기 화학식 1로 표시되었다. 또한 이렇게 aPES를 합성하는 과정 및 중간 과정에서 합성되는 화합물은 하기 도 1에 나타났다. 하지만 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조 과정이 하기 도 1로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0068] [화학식 1]



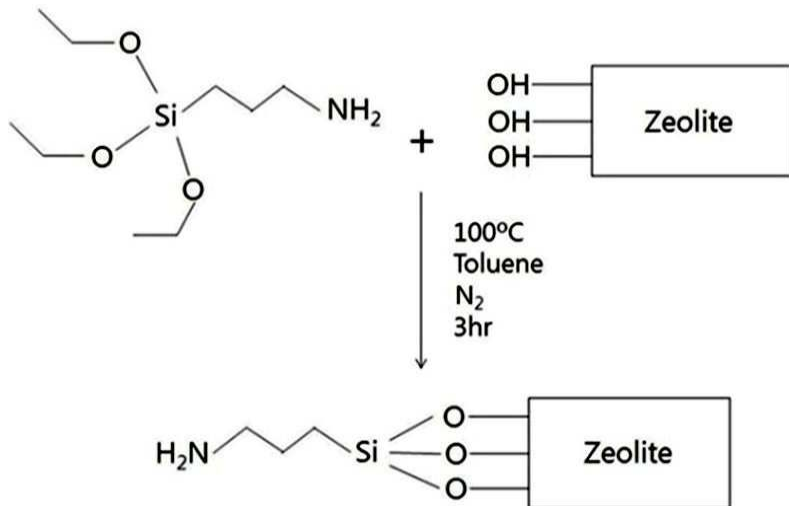
[0070] <제올라이트 입자의 합성 >

[0071] Al₂O₃, SiO₂, (TMA)₂O, Na₂O, H₂O를 이용하여 표면이 개질된 제올라이트 입자를 합성하였다. 그 후 이를 100 °C의 온도로 2 일 동안 열처리하였다. 그 후 이를 2 시간 동안 원심분리기를 이용하여 원심 분리한 후 초음파 처리하였다. 또한 이를 AM, MBAM, (NH₄)₂S₂O₈에 혼합한 후, 이를 다시 15분 동안 초음파 처리하였고, 50°C이 온도에서 반응시켰다. 그리고 이를 90°C에서 12시간 동안 건조한 후, 이를 500°C에서 2시간 동안 질소 분위기로 처리하였다. 그 후 이를 80°C에서 10시간 동안 NaNO₃로 이온 교환하였다. 그리고 이를 500 °C에서 4 시간 동안 소성하였다. 상기 과정으로 합성된 제올라이트 입자를 TMA라 명명하였으며, 이러한 과정으로 합성한 제올라이트 입자는 역삼투막의 내염소성 및 내화학성의 향상과 보다 우수한 투과 유량에 기여하는 효과가 있다.

[0072] <제올라이트 입자 표면의 개질 및 역삼투막의 제조>

[0073] 이렇게 합성한 aPES와 제올라이트입자로 구성된 아민 용액과 함께 혼합하여 분산시켰다. 이때 아민 용액에 들어가는 aPES의 농도는 1 중량%를 투여하였다. 또한 제올라이트 입자는 aPES 대비 2 중량%의 농도로 투여하였다. 이를 통해 상기 제올라이트 입자의 표면이 아민기로 개질되었다. 이렇게 아민기로 표면이 개질되는 제올라이트 입자는 하기 반응식 1로 표시되는 반응에 의해 개질된다.

[0074] [반응식 1]



[0075]

[0076] 이렇게 분산된 아민 용액에 역삼투막 지지층을 일정 시간 동안 담지시킨 후, 상기 지지층을 꺼내어 압착 물에 통과시켜 코팅된 용액을 제거하였다. 그 후 트리메조일클로라이드(TMC)를 녹인 hexan 용액에 지지층을 담지하여 계면 중합시켰다. 그 후 70 °C의 오븐에서 추가로 열처리를 행하여 본 발명에 따른 최종 해수 담수용 역삼투막을 제조하였다.

[0077] **비교예**

[0078] **비교예 1**

[0079] 상기 실시예와는 달리 상기 제올라이트 입자의 표면을 아민기로 개질시키지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0080] **비교예 2**

[0081] 상기 실시예와는 달리 제올라이트 입자는 사용하지 않고 aPES 만을 첨가하여 역삼투막을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0082] **비교예 3**

[0083] 시중에 유통되는 역삼투막으로서 폴리아미드 상용막에 해당하는 RE4040-SHF(새한 CSM)(제품번호, 제조사, 상품명 등)을 본 비교예 2로 하였다.

[0084] **비교예 4**

[0085] 상기 실시예의 제올라이트 입자 대신에 시중에 유통되는 상용 입자로서 동일한 양의 NaY인 Sodium Y zeolite aldrich를 사용하였으며, NaY 입자를 아민기로 표면 개질하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0086] **비교예 5**

[0087] 상기 NaY인 Sodium Y zeolite aldrich의 표면을 상기 실시예와 같이 아민기로 개질한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0088] **비교예 6**

[0089] 상기 실시예의 제올라이트 입자 대신에 동일한 양의 실리카 입자를 사용하였고, 상기 실리카 입자를 아민기로 표면 개질하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0090] **비교예 7**

[0091] 상기 제올라이트 입자 대신에 표면이 아민기로 개질된 동일한 양의 실리카 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0092] **비교예 8**

[0093] 상기 제올라이트 입자 대신에 동일한 양의 그래핀 입자를 사용하였으며, 상기 그래핀 입자를 아민기로 표면 개질하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0094] **비교예 9**

[0095] 상기 제올라이트 입자 대신에 표면이 아민기로 개질된 동일한 양의 그래핀 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 역삼투막을 제조하였다.

[0096] **실험예**

[0097] **<실험예 1: 역삼투막의 투과유량, 염제거율 및 내염소성 측정>**

[0098] 상기 실시예 및 비교예 1 내지 비교예 7에 따른 역삼투막을 가지고 각각의 투과 유량, 염제거율 및 내염소성을 측정하는 실험을 진행하였다. 각각의 실험 방법으로서 투과유량은 실시간으로 빠져나오는 여과된 물의 질량을 측정하여 단위시간과 단위면적에 따른 물 투과율을 측정하였으며, 내염소성은 30 ppm 염소 농도에 12 시간 동안 노출된 막의 염제거율을 측정하여 산출하였다. 이의 결과는 하기 표 1에 나타났다.

표 1

[0099]

구분	염제거율(%)	투과유량(L/m ² h)	내염소성(%)
실시예	99.1	37.8	90.1
비교예 1	98.7	31.5	76.4
비교예 2	94.3	23.2	78.2
비교예 3	99.0	27.0	68.1
비교예 4	96.1	29.2	78.4
비교예 5	98.1	28.1	79.5
비교예 6	96.3	29.5	79.8
비교예 7	95	27	71
비교예 8	96	29	75
비교예 9	98.3	27.3	79.8

[0100] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예의 경우가 가장 우수한 염제거율 및 투과유량을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 또한 내염소성도 나머지 비교예들에 비해 우수한 것임을 확인할 수 있었다.

[0101] 보다 구체적으로는 실시예의 경우가 비교예들의 경우에 비해 염제거율이 근소하나마 가장 높은 것으로 확인되었으며, 내염소성의 경우에도 90%를 상회하는 수치를 보여 비교예들에 비하여 가장 우수한 결과를 나타내었다. 또한 이러한 결과는 기존의 상용막 및 상용입자 이외에도 실리카나 그래핀을 사용한 경우보다 본 발명에 의해 합성한 제올라이트 입자를 사용한 경우가 가장 우수한 결과를 나타내는 것임을 확인할 수 있었다. 여기에 더하여 보다 구체적으로 살펴보면 아민기로 표면을 개질하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 보다 우수한 결과를 나타냄을 확인할 수 있어 본 발명에 따른 실시예의 경우가 가장 우수한 염소 제거율, 투과 유량 및 내염소성을 보이

는 것임을 확인할 수 있었다.

[0102] **<실험예 2: 역삼투막의 내구성 측정>**

[0103] 상기 실시예의 경우 및 상용막에 해당하는 비교예 3의 경우를 가지고 시간의 흐름에 따른 각각의 역삼투막의 내구성을 측정하는 실험을 진행하였다. 이의 실험은 30 ppm의 농도에서 장기 내구성을 평가하는 방법으로 진행하였다. 이의 결과는 하기 도 2 및 도 3의 그래프로 나타내었으며, 하기 도 2 및 도 3에서 ppm.h는 ‘염소농도 X 노출시간’을 의미한다. 또한 하기 도 2는 염제거율을 통한 내구성을 평가한 것이고, 하기 도 3은 투과 유량을 통한 내구성을 평가한 결과이다.

[0104] 하기 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예의 경우는 비교예 3과 달리 시간이 경과하여도 염제거율이 급격히 감소하지 않으면서, 그 감소 경향이 굉장히 완만하면서도 500 시간 이후에도 90 % 이상의 염제거율을 유지함을 확인할 수 있었다. 또한 하기 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이 투과 유량의 경우에도 비교예 3의 경우에는 시간이 경과하면서 급격히 증가함에 반하여, 본 발명의 실시예의 경우에는 증가폭이 크지 않으면서 일정 시간이 경과하면 오히려 비교예 3의 경우가 투과 유량이 증가하는 것임을 확인할 수 있어 실시예의 경우가 투과 유량의 변화 없이 내구성을 유지하는 것임을 확인할 있었다.

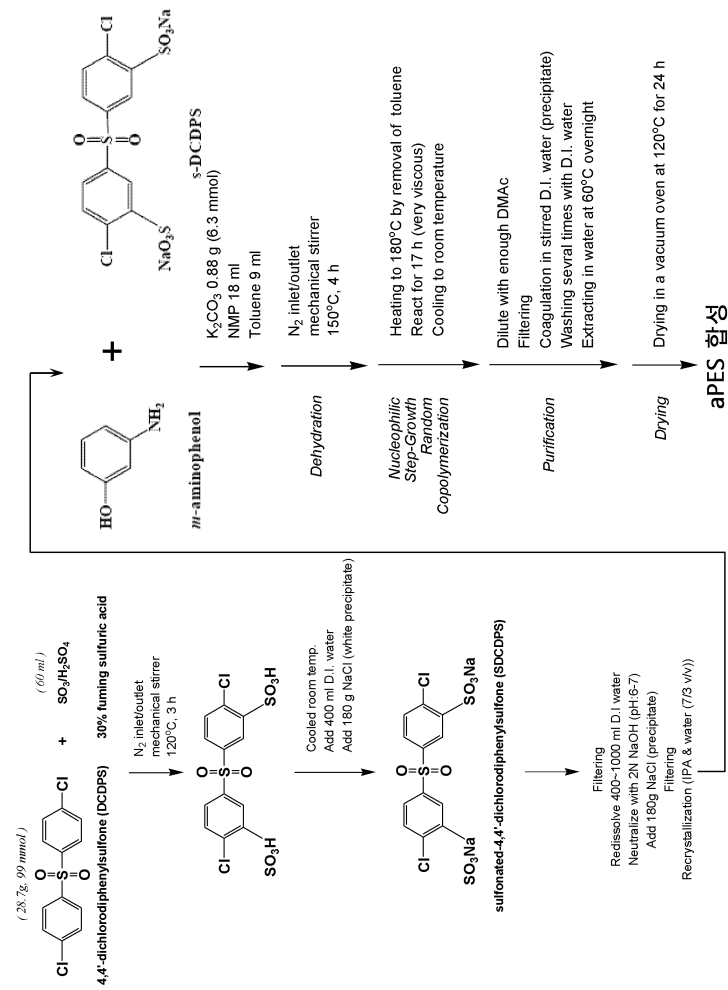
[0105] **<실험예 3: 제올라이트 입자의 함량별 성능 측정>**

[0106] 실시예에 의해 합성되었으며, 개질된 제올라이트 입자의 함량에 따른 역삼투막의 염제거율 및 투과 유량을 측정하는 실험을 진행하였다. 이의 진행은 합성된 제올라이트 입자가 포함된 아민 용액 내에서 상기 합성된 제올라이트 입자가 포함된 %로 나누어 측정하였으며, 이의 결과는 하기 도 4 및 도 5에서 확인할 수 있다.

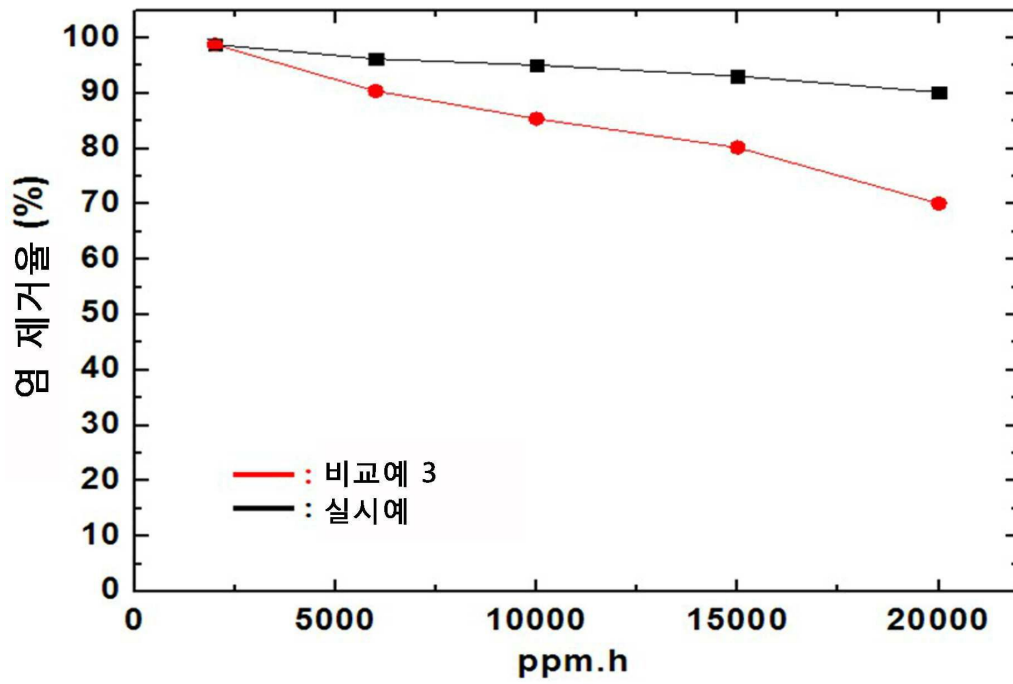
[0107] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

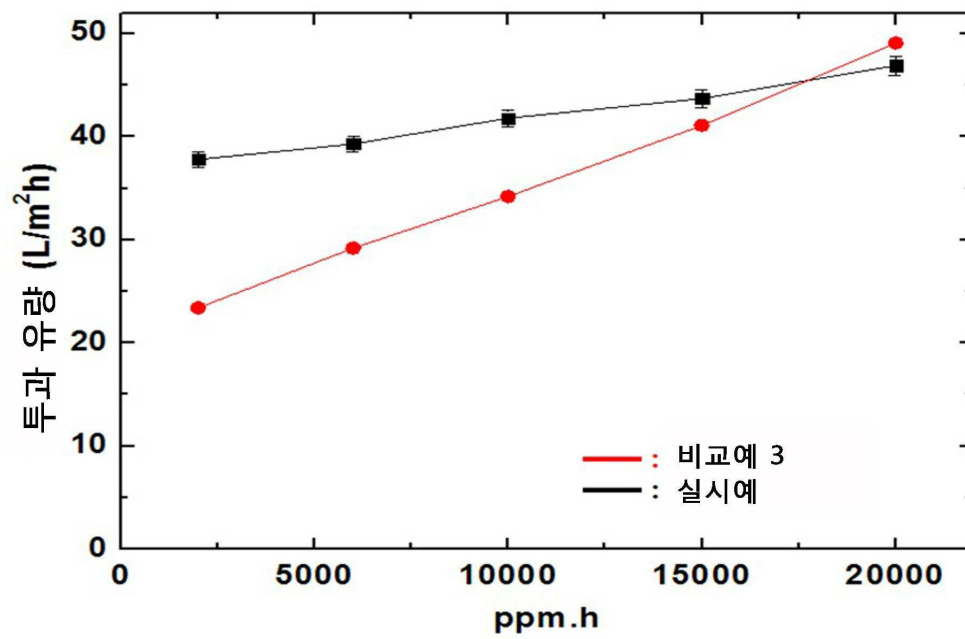
도면1



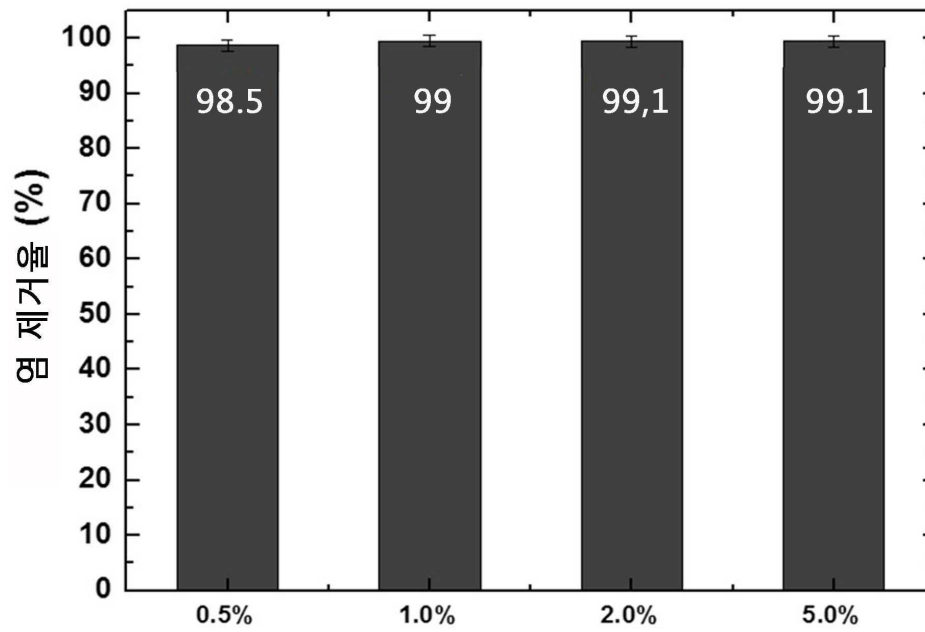
도면2



도면3



도면4



도면5

