

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 12월 24일 (24.12.2014)



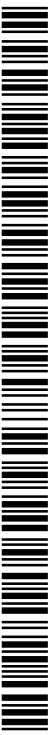
(10) 국제공개번호  
WO 2014/204218 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005381
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 18일 (18.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0069838 2013년 6월 18일 (18.06.2013) KR  
10-2014-0074400 2014년 6월 18일 (18.06.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영훈 (KO, Young-Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김재홍 (KIM, Jae-Hong); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송근원 (SONG, Keun-Won); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신정규 (SHIN, Chong-Kyu); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층 세운특허법률사무소, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2014/204218 A2

(54) Title: POLYAMIDE-BASED WATER-TREATMENT SEPARATION MEMBRANE HAVING EXCELLENT SALT REMOVAL RATE AND PERMEATION FLUX CHARACTERISTICS AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 염제거울 및 투과유량 특성이 우수한 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a water-treatment separation membrane having improved salt removal rate and permeation flux characteristics and to a water-treatment separation membrane prepared by the manufacturing method, the method comprising the steps of: forming an aqueous solution layer containing an amine compound on a porous support; bring into contact an organic solution containing an acyl halide compound and a first organic solvent with the aqueous solution layer to form a polyamide active layer; and coating a second organic solvent having lower volatility than the first organic solvent on the polyamide active layer.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계; 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제 1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 상기 제 1 유기용매 보다 휘발성이 작은 제 2 유기용매를 도포시키는 단계를 포함하여 염제거울 및 투과유량이 향상된 수처리 분리막의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 수처리 분리막에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 염제거율 및 투과유량 특성이 우수한 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 미반응한 잔여 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물의 2차 중합 반응을 유발하여 염제거율 및 투과유량 특성을 향상시킨 폴리아미드계 수처리 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 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 수 처리 공정에 대한 관심이 고조되고 있다. 또한, 가속화되고 있는 환경 규제의 강화는 분리막 기술의 활성화를 앞당길 것으로 예상된다. 전통적인 수처리 공정으로는 강화되는 규제에 부합하기 힘들으나, 분리막 기술의 경우 우수한 처리효율과 안정적인 처리를 보증하기 때문에 향후 수처리 분야의 주도적인 기술로 자리매김할 것으로 예상된다.

[4]

- [5] 액체분리는 막의 기공에 따라 정밀여과(Micro Filtrration), 한외여과(Ultra Filtrration), 나노여과(Nano Filtrration), 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.

[6]

- [7] 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.

[8]

[9]

한편, 폴리아미드계 복합막은, 부직포 위에 폴리설폰층을 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) 유기용매에 침지 혹은 코팅시켜 mPD층을 TMC와 접촉시켜 계면 중합시킴으로써 폴리아미드층을 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 배제율이 우수하여, 현재 수처리 분리막의 주종을 이루고 있다.

[10]

[11]

한편, 이러한 수처리 분리막이 상업적으로 사용되기 위해서는 몇 가지 갖추어야 할 조건이 있는데, 그 중 하나는 높은 염제거율을 갖는 것이다. 상업적으로 요구되는 수처리 분리막의 염제거율은 반염수에 대해 적어도 97% 이상이다. 수처리 분리막의 또 다른 중요한 성질로는 비교적 낮은 압력에서도 상대적으로 많은 물을 통과시킬 수 있는 능력, 즉 고유량 특성을 들 수 있다. 그러나, 염제거율과 투과유량 특성은 서로 상충되는 성질을 갖기 때문에, 염제거율과 투과유량이 모두 우수한 수처리 분리막을 제조하는 것은 현실적으로 많은 어려움이 있다.

[12]

[13]

또한, 상기 제시된 수처리 분리막은 시간에 따른 내염소성의 감소 정도가 빨라 막의 교체 주기가 짧은 문제점이 있다. 따라서 수처리 분리막의 내염소성의 감소 정도를 늦추기 위하여 활성층의 비표면적을 늘리기 위한 방법이 제시되었다. 일본공개특허 평10-337454호에는 분리막의 스킨층의 비표면적을 크게 하도록 활성층 형성 후 산성 용액에 담가 스킨층의 표면을 울퉁불퉁하게 하거나 주름을 넣는 것이 개시되었으며, 대한민국 공개특허 제1998-0068304호에는 분리막 제조 후 강산으로 후처리하여 표면 조도를 증가시키는 방법이 개시되었다.

[14]

[15]

그러나, 일본공개특허 평10-337454호에 개시된 것처럼, 산성 용액에 활성층이 형성된 분리막을 침지시키면 분리막의 표면이 음전하를 띠게 되어, 양전하를 띤 오염 물질이 분리막에 부착됨으로써 분리막의 투과율을 낮추는 문제점이 있으므로 전기적으로 중성을 띤 고분자로 분리막 표면을 코팅하는 별도의 후처리 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

[16]

**발명의 상세한 설명**

### 기술적 과제

[17] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리아미드 활성층이 중합 형성된 후, 작은 휘발성을 갖는 제2 유기용매를 도포하는 과정을 통하여, 표면에 남아있는 잔여 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물의 2차 중합 반응을 일으켜 염제거율과 투과유량이 동시에 향상된 폴리아미드계 수처리 분리막을 제공하고자 한다.

[18]

### 과제 해결 수단

[19] 본 발명의 일 측면에서, 본 발명은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계; 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 상기 제1 유기용매 보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는 단계를 포함하는 수처리 분리막 제조방법을 제공한다.

[20]

[21] 이때, 상기 폴리아미드 활성층 상에 제2 유기용매를 도포시키는 단계는 상기 폴리아미드 활성층 상의 잔여 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물의 추가적인 계면 중합 반응을 통해 폴리아미드를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[22]

[23] 이때, 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 비극성 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[24]

[25] 또한, 20°C에서 상기 제1 유기용매의 증기압은 5 내지 60kPa이고, 상기 제2 유기용매의 증기압은 0.05 내지 1.5kPa일 수 있다.

[26]

[27] 또한, 상기 제1 유기용매는 5 내지 7의 탄소수를 갖고 상기 제2 유기용매는 8 내지 15의 탄소수를 갖는 탄화수소 용매일 수 있다.

[28]

[29] 구체적으로, 상기 제1 유기용매는 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및 헵탄(heptane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 제2 유기용매는 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 운데칸(undecane), 도데칸(dodecane) 및 탄소수 8 내지 15의 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[30]

[31] 본 발명의 다른 측면에서 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막이며, 상기 폴리아미드 활성층은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하고, 상기

수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시킨 후, 상기 제1 유기용매보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는 일련의 과정을 통해 형성된 수처리 분리막을 제공한다.

[32]

[33] 이때, 상기 수처리 분리막은 32,000ppm 농도의 염화나트륨(NaCl)용액을 800psi 압력으로 통과시, 초기 염제거율이 99% 이상이고 초기 투과유량이 34 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day 일 수 있다.

[34]

[35] 또한, 상기 수처리 분리막은 2,000ppm 농도의 차아염소산나트륨 수성 용액을 12시간 동안 통과시킨 후의 염제거율이 98% 이상이고, 투과유량이 32 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day 일 수 있다.

[36]

[37] 이때, 상기 수처리 분리막에서 폴리아미드 활성층의 두께는 110 내지 180nm일 수 있다.

[38]

[39] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 수처리 분리막을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 모듈 및 상기 수처리 모듈을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 장치를 제공한다.

[40]

### 발명의 효과

[41] 휘발성이 큰 제1 유기용매를 이용하여 폴리아미드 활성층을 중합 형성한 후, 휘발성이 작은 제2 유기용매를 추가로 도포시켜 2차 중합 반응을 통해 폴리아미드 활성층이 형성된 수처리 분리막은 높은 투과유량 및 우수한 염제거율을 보이는 효과가 있다.

[42]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[43] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[44]

[45] 본 발명자들은 염제거율 및 투과유량 특성이 우수한 수처리 분리막을 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 큰 휘발성을 갖는 유기용매를 이용하여 폴리아미드 활성층을 형성한 후, 보다 작은 휘발성을 갖는 유기용매를 도포하면 추가적으로 계면 중합 반응이 일어나 염제거율과 투과유량이 동시에 향상된 수처리 분리막을 얻을 수 있다는 점을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[46]

[47] 보다 구체적으로는, 본 발명의 수처리 분리막은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계; 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아미드 활성층 상에 상기 제1 유기용매 보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는 단계를 포함하는 수처리 분리막을 제조한다.

[48]

[49] 먼저, 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계에서, 상기 다공성 지지체로는, 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서도 특히 폴리설폰이 바람직하다.

[50]

[51] 이때, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액에서 상기 아민 화합물은 수처리 분리막 제조에 사용되는 아민 화합물이라면 그 종류를 제한하지 않으나, 몇 가지 바람직한 예를 든다면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌디아민 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[52]

[53] 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 지지체 위에 수용액층을 형성할 수 있는 방법이라면 본 발명에도 적합하게 사용할 수 있는 것으로서, 예를 들면, 분무, 도포, 침지, 적하 등을 들 수 있다.

[54]

[55] 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 폴리아미드 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 롤 등을 이용하여 행할 수 있다.

[56]

[57] 다음으로, 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는

유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성화층을 형성하는 단계를 수행한다. 이때, 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 활성화층을 형성할 수도 있다.

[58]

[59] 이때, 상기 아실 할라이드 화합물은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 2~3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 화합물군으로부터 선택되는 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[60]

[61] 이때, 일반적으로 수처리 분리막 형성 공정에서는 아실 할라이드 화합물을 포함하는 용액의 유기용매로는 계면 중합 반응에 참가하지 않고, 아실 할라이드 화합물과 화학적 결합을 일으키지 않으며, 다공성 지지층에 손상을 입히지 않는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, 프레온류와 탄소수가 5~12인 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 알칸과 같은 물과 섞이지 않는 소수성 액체, 예를 들면, 탄소수가 5~12인 알칸과 그 혼합물인 IsoPar(Exxon), ISOL-C(SK Chem), ISOL-G(Exxon)등이 사용될 수 있으나, 이로써 제한되는 것은 아니다.

[62]

[63] 다음으로, 상기와 같이 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물이 접촉하여 계면 중합 반응을 통해 형성된 폴리아미드 활성화층 상에 제1 유기용매보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 추가적으로 도포시키는 단계를 포함한다. 이와 같이, 계면중합에 의해 폴리아미드 활성화층을 형성한 후에, 상대적으로 휘발성이 작은 다른 유기용매를 재차 사용함으로써 조도가 큰 폴리아미드를 추가적으로 생성할 수 있다.

[64]

[65] 즉, 상기 제1 유기용매보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 상기 형성된 폴리아미드 활성화층 상에 도포함으로써 폴리아미드 활성화층에 잔존하는 미반응 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물의 추가적인 계면 중합 반응을 야기하여 폴리아미드를 생성시킬 수 있다.

[66]

[67] 이때, 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 비극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 비극성 용매는 폴리아미드 중합 시 아민 화합물을 포함하는 수용액과 잘 혼합되지 않으며, 아실 할라이드 화합물을 잘 용해시킬 수 있기 때문이다.

[68]

[69] 상기 제1 유기용매는 제2 유기용매에 비하여 휘발성이 큰 용매를 이용한다.

구체적으로, 20°C에서 상기 제1 유기용매의 증기압(vapor pressure)은 5kPa 내지 60kPa이며, 상기 제2 유기용매의 증기압은 1.5kPa 이하 또는 0.05 내지 1.5kPa의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 1차 및 제2 유기용매의 증기압이 상기 범위를 만족하는 경우, 투과유량 및 염제거율을 동시에 향상시키는 우수한 효과를 확인할 수 있다.

[70]

[71] 구체적으로, 이로써 제한되는 것은 아니나, 휘발성이 큰 상기 제1 유기용매는 5 내지 7의 탄소수를 갖고, 상기 제2 유기용매는 8 내지 15의 탄소수를 갖는 탄화수소 용매를 이용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 제2 유기용매는 8 내지 12의 탄소수를 갖는 탄화수소 용매일 수 있다.

[72]

[73] 보다 구체적으로, 상기 제1 유기용매는 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및 헵탄(heptane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 제2 유기용매는 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 운데칸(undecane), 도데칸(dodecane) 및 탄소수 8 내지 15의 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[74]

[75] 상기 탄소수 8 내지 15의 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매는, 예를 들면, isopar C, isopar G 또는 isopar E 등을 이용할 수 있다.

[76]

[77] 본 단계에서 구체적인 과정을 살펴보면, 상기 아민 화합물을 포함하는 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 상기 나열한 방법으로 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하고, 1차로 사용된 유기용액의 용매가 전부 휘발된 이후 제2 유기용매를 추가로 도포시킨다. 이때, 폴리아미드 활성층에 존재하는 잔여 아실 할라이드 화합물에 의해 미반응 아민 화합물과 2차 계면 중합이 일어나거나, 이미 생성된 폴리아미드의 미반응기와 추가적인 중합 반응이 일어난다.

[78]

[79] 종래에는 일반적으로 아민 화합물을 포함하는 수용액층에 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액만을 도포하는 방법을 통해 폴리아미드 활성층을 형성하였으며, 이때 주로 휘발성이 작은 탄소수 8이상의 유기용매를 이용하였다. 이는 아실 할라이드 화합물을 포함하는 유기용액의 휘발성이 큰 경우, 유기용매의 휘발로 인해 반응이 빠르게 종결되어 폴리아미드의 중합도가 낮으며, 충분한 반응이 일어나지 못하고 일부 미반응 부분이 존재하게 되기 때문이다. 이에 의해서 결국, 염제거율은 낮고, 투과유량이 높은 폴리아미드 활성층이 형성된다.

[80]

[81] 이와 대조적으로, 본 발명의 경우, 휘발성이 큰 유기용매를 포함하는

유기용액을 이용하여 1차 도포를 한 후, 추가적으로 휘발성을 갖는 제2 유기용매로 2차 도포를 함으로써, 1차 도포 이후 폴리아미드 활성화층 표면에 남아있던 잔여 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물이 제2 유기용매 안에서 2차 계면 중합 반응을 일으킨다. 이때, 이미 계면 중합 반응이 종결된 부분보다, 제1 유기용매의 빠른 휘발로 인해 존재하는 미반응 부분에서 2차적으로 계면 중합 반응이 일어남으로써, 폴리아미드의 중합도가 떨어지는 일부 영역을 덮어주는 보완적인 작용을 하게 된다. 결국, 제1 유기용매를 이용한 반응을 통해 폴리아미드가 충분히 형성되지 못한 지지체 위의 공간을 메우게 되고 최종적으로 염제거율을 대폭 개선하게 된다.

[82]

[83] 이에 반해, 휘발성이 작은 유기용매만을 이용하여 계면 중합 반응을 일으키는 기존의 공정의 경우, 충분한 계면 중합 반응으로 인해 충분한 염제거율을 보일 수 있으나, 폴리아미드 활성화층이 형성된 밀도가 상대적으로 커서 초기 투과유량이 작다는 단점이 있다. 그러나, 본 발명의 제조방법으로 제조된 수처리 분리막의 경우, 휘발성이 큰 제1 유기용매를 이용하여 계면 중합반응을 일으켜, 기본적으로 밀도가 작은 폴리아미드 활성화층을 형성하게 되어, 휘발성이 작은 유기용매만을 사용한 경우보다 투과유량이 높게 된다.

[84]

[85] 한편, 상기와 같은 방법을 통해 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성화층이 형성되면 선택적으로 이를 건조하고 세척하는 과정을 수행할 수 있다. 이때 상기 건조는 45°C 내지 80°C의 오븐에서 1분 내지 10분 정도 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 세척은, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 염기성 수용액에서 세척할 수 있다. 사용 가능한 염기성 수용액은, 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 탄산나트륨 수용액을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 20°C 내지 30°C의 탄산나트륨 수용액에서 1시간 내지 24시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[86]

[87] 한편, 상기 폴리아미드 활성화층의 두께는 100 내지 200nm 임이 바람직하며, 110 내지 180nm가 보다 바람직하며, 130 내지 150nm가 가장 바람직하다. 상기 폴리아미드 활성화층은 거칠기가 매우 크기 때문에 상기 폴리아미드 활성화층의 두께가 100nm 미만이면 다공성 지지체 전체를 코팅하지 못할 가능성이 높으며, 상기 활성화층의 두께가 200nm 초과하면 폴리아미드 활성화층이 균일하지 않게 형성될 가능성이 높기 때문이다.

[88]

[89] 또한, 본 발명은 본 발명의 제조방법으로 제조된 수처리 분리막을 제공한다.

[90]

[91] 구체적으로, 본 발명의 수처리 분리막은, 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 폴리아미드 활성화층을 포함하는 수처리 분리막이며, 상기

폴리아미드 활성층은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하고, 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시킨 후, 상기 제1 유기용매보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는 일련의 과정을 통해 형성되는 것을 특징으로 한다.

[92]

[93] 본 발명의 수처리 분리막 각각의 구성요소들은 상기에서 설명한 바와 동일하다.

[94]

[95] 이때, 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 앞에서 살펴본 바와 같으므로, 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[96]

[97] 이때, 상기 수처리 분리막은 32,000ppm 농도의 염화나트륨(NaCl)용액을 800psi 압력으로 통과 시, 초기 염제거율이 99% 이상이고 초기 투과유량이 34 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day 정도인 것이 바람직하다.

[98]

[99] 또한, 상기 수처리 분리막은 2,000ppm 농도의 차아염소산나트륨 수성 용액을 12시간 동안 통과시킨 후의 염제거율이 98% 이상이고, 투과유량이 32 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day 정도인 것이 바람직하다.

[100]

[101] 이때, 상기 수처리 분리막에서 폴리아미드 활성층의 두께는 110 내지 180nm일 수 있다.

[102]

[103] 한편, 상기 구성요소를 포함한 수처리 분리막은 정밀 여과막(Micro Filtration), 한외 여과막(Ultra Filtration), 나노 여과막(Nano Filtration) 또는 역삼투막(Reverse Osmosis) 등으로 이용될 수 있으며, 특히 바람직하게는 역삼투막으로 이용될 수 있다.

[104]

[105] 본 발명은 또한, 전술한 본 발명에 따른 수처리 분리막을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리 모듈에 관한 것이다.

[106]

[107] 상기 본 발명의 수처리 모듈의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 그 예에는 판형(plate & frame) 모듈, 관형(tubular) 모듈, 중공사형(Hollow & Fiber) 모듈 또는 나권형(spiral wound) 모듈 등이 포함된다. 또한, 본 발명의 수처리 모듈은 전술한 본 발명의 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.

[108]

[109] 한편, 본 발명의 수처리 모듈은 염제거율 및 투과유량이 우수하며, 화학적

안정성이 우수하여 가정용/산업용 정수 장치, 하수 처리 장치, 해당수 처리 장치 등과 같은 수처리 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

[110]

### 발명의 실시를 위한 형태

[111] <실시예 1>

[112] DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18중량%의 폴리술폰 고형분을 넣고 80°C ~ 85°C에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상이 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 ~ 100 $\mu$ m 두께의 부직포 위에 45 ~ 50 $\mu$ m 두께로 캐스팅한다. 그런 다음, 캐스팅된 부직포를 물에 넣어 다공성 폴리술폰 지지체를 제조하였다.

[113] 상기 방법으로 제조된 다공성 폴리술폰 지지체를 2중량%의 메타페닐렌디아민, 1중량%의 트리에틸아민 및 2.3중량%의 캄포설포닉 애시드를 포함하는 수용액에 2분 동안 담갔다 꺼낸 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25psi 롤러를 이용하여 제거하고, 상온에서 1분간 건조하였다.

[114] 그런 다음, 제1 유기용매인 n-Hexane(Sigma Aldrich社) 및 0.2부피%의 트리메조일클로로이드(TMC)를 포함하는 유기용액을 상기 코팅된 지지체 표면에 도포함으로써 계면 중합 반응을 시켰다. 이때 1차 도포된 유기용액의 용매가 전부 휘발된 이후, 연이어 제2 유기용매인 Isopar C를 연속으로 도포하여 계면 중합 반응을 시켰다. 이후, 60°C 오븐에서 10분간 건조하였다.

[115] 상기 방법으로 얻어진 수처리 분리막을 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 2시간 이상 침지한 후, 증류수로 다시 1분간 세척하여 폴리아미드 활성층을 갖는 수처리 분리막을 제조하였다.

[116]

[117] <실시예 2>

[118] 제2 유기용매로 Isopar G를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[119]

[120] <실시예 3>

[121] 제2 유기용매로 Isopar E를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[122]

[123] <실시예 4>

[124] 제1 유기용매로 n-Heptane을, 제2 유기용매로 Isopar C를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[125]

[126] <실시예 5>

[127] 제1 유기용매로 n-Heptane을, 제2 유기용매로 Isopar G를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[128]

[129] <실시예 6>

[130] 제1 유기용매로 n-Heptane을, 제2 유기용매로 Isopar E를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[131]

[132] <비교예 1>

[133] 제1 유기용매로 n-Hexane을 사용하고, 제2 유기용매를 연속으로 도포하는 과정 및 건조과정을 생략한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[134]

[135] <비교예 2>

[136] 제1 유기용매로 n-Heptane을 사용하고, 제2 유기용매를 연속으로 도포하는 과정 및 건조과정을 생략한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[137]

[138] <비교예 3>

[139] 제1 유기용매로 Isopar C를 사용한 유기용액을 코팅된 지지체 표면에 도포함으로써 계면 중합 반응을 시키고, 이후 제2 유기용매를 연속으로 도포하는 과정을 생략한 채 건조과정을 거치는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[140]

[141] <비교예 4>

[142] 제1 유기용매로 Isopar G를 사용한 유기용액을 코팅된 지지체 표면에 도포함으로써 계면 중합 반응을 시키고, 이후 제2 유기용매를 연속으로 도포하는 과정을 생략한 채 건조과정을 거치는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[143]

[144] <비교예 5>

[145] 제1 유기용매로 Isopar E를 사용한 유기용액을 코팅된 지지체 표면에 도포함으로써 계면 중합 반응을 시키고, 이후 제2 유기용매를 연속으로 도포하는 과정을 생략한 채 건조과정을 거치는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.

[146]

[147] <비교예 6>

[148] DMF(N,N-디메틸포름아미드) 용액에 18중량%의 폴리술폰 고형분을 넣고 80°C ~ 85°C에서 12시간 이상 녹여 균일한 액상이 얻었다. 이 용액을 폴리에스테르 재질의 95 ~ 100 $\mu$ m 두께의 부직포 위에 45 ~ 50 $\mu$ m 두께로 캐스팅한다. 그런 다음, 캐스팅된 부직포를 물에 넣어 다공성 폴리술폰 지지체를 제조하였다.

- [149] 상기 방법으로 제조된 다공성 폴리술폰 지지체를 2중량%의 메타페닐렌디아민, 1중량%의 트리에틸아민 및 2.3중량%의 캄포설포닉 에시드를 포함하는 수용액에 2분 동안 담갔다 꺼낸 후, 지지체 상의 과잉의 수용액을 25psi 롤러를 이용하여 제거하고, 상온에서 1분간 건조하였다.
- [150] 그런 다음, 용매로써 Isopar C 및 0.2부피%의 트리메조일클로로이드(TMC)를 포함하는 유기용액을 상기 코팅된 지지체 표면에 도포함으로써 계면 중합 반응을 시킨 후, 60°C 오븐에서 5분간 건조하였다. 이후, 제2 유기용매로 n-Hexane을 사용하여 다시 도포한 다음 재차 60°C 오븐에서 5분간 건조하였다.
- [151] 상기 방법으로 얻어진 수처리 분리막을 0.2중량% 탄산나트륨 수용액에서 2시간 이상 침지한 후, 증류수로 다시 1분간 세척하여 폴리아미드 활성층을 갖는 수처리 분리막을 제조하였다.
- [152]
- [153] <비교예 7>
- [154] 제1 유기용매로 Isopar C를 사용하고 제2 유기용매로 n-Heptane을 사용한 점을 제외하고는 비교예 6과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [155]
- [156] <비교예 8>
- [157] 제1 유기용매로 Isopar G를 사용하고 제2 유기용매로 n-Hexane을 사용한 점을 제외하고는 비교예 6과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [158]
- [159] <비교예 9>
- [160] 제1 유기용매로 Isopar G를 사용하고 제2 유기용매로 n-Heptane을 사용한 점을 제외하고는 비교예 6과 동일한 방법으로 수처리 분리막을 제조하였다.
- [161]
- [162] <실험예 1 - 초기 염제거율 및 초기 투과유량 측정>
- [163] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 9에 의해 제조된 수처리 분리막의 초기 염제거율과 초기 투과유량을 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 초기 염제거율과 초기 투과유량은 25°C에서 32,000ppm의 염화나트륨 수용액을 4500mL/min의 유량으로 공급하면서 측정하였다. 막 평가에 사용한 수처리 분리막 셀 장치는 평판형 투과셀과 고압펌프, 저장조 및 냉각 장치를 구비하였으며, 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과면적은 28cm<sup>2</sup>이다. 세척한 수처리 분리막을 투과셀에 설치한 다음, 평가 장비의 안정화를 위하여 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비운전을 실시하였다. 그런 다음, 32,000ppm의 염화나트륨 수용액으로 교체하여 압력과 투과유량이 정상 상태에 이를 때까지 1시간 정도 장비 운전을 실시한 후, 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 유량을 계산하고, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후 염 농도를 분석하여 염제거율을 계산하였다. 측정 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.

[164]

[165] 표 1

[Table 1]

구분	제1 유기용매	제2 유기용매	염제거율(%)	투과유량(gallon/ft <sup>2</sup> -day)
실시예 1	n-Hexane	Isopar C	99.18	37.62
실시예 2	n-Hexane	Isopar G	99.38	37.21
실시예 3	n-Hexane	Isopar E	99.44	37.18
실시예 4	n-Heptane	Isopar C	99.23	35.01
실시예 5	n-Heptane	Isopar G	99.35	35.57
실시예 6	n-Heptane	Isopar E	99.41	34.95
비교예 1	n-Hexane	-	98.55	37.70
비교예 2	n-Heptane	-	98.77	35.71
비교예 3	Isopar C	-	99.20	30.73
비교예 4	Isopar G	-	99.37	29.98
비교예 5	Isopar E	-	99.45	27.34
비교예 6	Isopar C	n-Hexane	99.22	29.92
비교예 7	Isopar C	n-Heptane	99.28	29.37
비교예 8	Isopar G	n-Hexane	99.38	29.38
비교예 9	Isopar G	n-Heptane	99.38	28.92

[166]

[167] 표 1의 결과에서 실시예 1 내지 6을 비교예 1 내지 5와 비교해 보면, 휘발성이 큰 유기용매만을 사용한 비교예 1 및 2에 비해서 투과유량은 유사하면서 염제거율이 현저하게 우수해진 것을 확인할 수 있었다. 또한 일반적으로 폴리아미드 활성층을 형성하기 위해 사용되는 휘발성이 작은 유기용매만을 사용한 비교예 3 내지 5에 비해서 염제거율이 유사하면서도 투과유량이 현저하게 우수해진 것을 확인할 수 있었다.

[168]

[169] 또한, 비교예 6 내지 9와 비교해 보면, 휘발성이 작은 유기용매를 1차 용매로 휘발성이 큰 유기용매를 제2 유기용매를 사용하는 경우, 휘발성이 작은 유기용매만을 사용한 비교예 3 내지 5와 유사한 거동을 나타내며, 본원과 같이 염제거율과 투과유량이 동시에 향상시키는 효과를 확인할 수 없었다.

[170]

[171] 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 수처리 분리막의 경우, 복잡한 후처리 과정을 거치지 않고, 유기용매를 재차 도포시키는 과정을 추가함으로써, 서로 상충 관계에 있는 염제거율과 투과유량이 모두 우수하다는 것을 보여준다.

[172]

[173] <실험예 2-시간에 따른 내염소성 평가>

[174] 실시예 2 및 비교예 4에 의해 제조된 수처리 분리막의 내염소성을 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 32,000ppm의 NaCl 수용액과 2,000ppm의 NaOCl을 함유하는 혼합 수용액을 사용하여 800psi에서 초기 염 배제율 및 초기 투과유량을 측정 한 후, 6시간 경과 후와 12시간 경과 후의 염 배제율 및 초기 투과유량을 측정하였다. 측정 결과는 [표 2]에 나타내었다.

[175]

[176] 표 2

[Table 2]

	염제거율 (%)			투과유량 (gallon/ft <sup>2</sup> -day)		
	NaOCl 투입 직후	NaOCl 노출 6시간 후	NaOCl 노출 12시간 후	NaOCl 투입 직후	NaOCl 노출 6시간 후	NaOCl 노출 12시간 후
실시예 2	99.38	99.21	99.11	37.21	38.85	39.07
비교예 4	99.37	99.19	99.12	29.98	30.01	30.22

[177] 표 2의 결과를 보면, 실시예 2와 비교예 4의 시간에 따른 내염소성의 감소 정도가 서로 유사함을 확인할 수 있다. 즉, 본 방법에 의해 제조된 수처리 분리막의 경우, 시간에 따른 내염소성의 특성이 동등함과 동시에 우수한 투과유량 특성이 있음을 알 수 있다.

[178]

[179] 이상에서 본 명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하는 단계;  
 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를 포함하는 유기용액을 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계; 및  
 상기 폴리아미드 활성층 상에 상기 제1 유기용매 보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는 단계를 포함하는 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 폴리아미드 활성층 상에 제2 유기용매를 도포시키는 단계는 상기 폴리아미드 활성층 상의 잔여 아실 할라이드 화합물과 아민 화합물의 추가적인 계면 중합 반응을 통해 폴리아미드를 형성하는 단계를 포함하는 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 비극성 용매인 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 20°C에서 상기 제1 유기용매의 증기압은 5 내지 60kPa이고, 상기 제2 유기용매의 증기압은 0.05 내지 1.5kPa인 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 유기용매는 5 내지 7의 탄소수를 갖고, 상기 제2 유기용매는 8 내지 15의 탄소수를 갖는 탄화수소 용매인 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
 상기 제1 유기용매는 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및 헵탄(heptane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 상기 제2 유기용매는 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 운데칸(undecane), 도데칸(dodecane) 및 탄소수 8 내지 15의 알칸 혼합물질인 이소파라핀계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 수처리 분리막 제조방법.
- [청구항 7] 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에 형성된 폴리아미드 활성층을 포함하는 수처리 분리막이며,  
 상기 폴리아미드 활성층은 다공성 지지체 상에 아민 화합물을 포함하는 수용액층을 형성하고,  
 상기 수용액층 상에 아실 할라이드 화합물과 제1 유기용매를

- 포함하는 유기용액을 접촉시킨 후,  
상기 제1 유기용매보다 휘발성이 작은 제2 유기용매를 도포시키는  
일련의 과정을 통해 형성된 수처리 분리막.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
20°C에서 상기 제1 유기용매의 증기압은 5 내지 60kPa이고, 상기  
제2 유기용매의 증기압은 0.05 내지 1.5kPa인 수처리 분리막.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,  
상기 제1 유기용매는 5 내지 7의 탄소수를 갖고, 상기 제2  
유기용매는 8 내지 15의 탄소수를 갖는 탄화수소 용매인 수처리  
분리막.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,  
상기 제1 유기용매는 펜탄(pentane), 헥산(hexane) 및  
헵탄(heptane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,  
상기 제2 유기용매는 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane),  
운데칸(undecane), 도데칸(dodecane) 및 탄소수 8 내지 15의 알칸  
혼합물질인 이소파라핀계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는  
1종 이상을 포함하는 수처리 분리막.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,  
상기 수처리 분리막은 32,000ppm 농도의 염화나트륨(NaCl)용액을  
800psi 압력으로 통과시, 초기 염제거율이 99% 이상이고 초기  
투과유량이 34 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day인 수처리 분리막.
- [청구항 12] 제7항에 있어서,  
상기 수처리 분리막은 2,000ppm 농도의 차아염소산나트륨 수성  
용액을 12시간 동안 통과시킨 후의 염제거율이 98% 이상이고,  
투과유량이 32 내지 40gallon/ft<sup>2</sup>·day인 수처리 분리막.
- [청구항 13] 제7항에 있어서,  
상기 폴리아미드 활성층의 두께는 110 내지 180nm인 수처리  
분리막.
- [청구항 14] 청구항 7 내지 13 중 어느 한 항의 수처리 분리막을 적어도 하나  
이상 포함하는 수처리 모듈.
- [청구항 15] 청구항 14의 수처리 모듈을 적어도 하나 이상 포함하는 수처리  
장치.