

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0055111 (43) 공개일자 2014년05월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/00 (2006.01)	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)	
(21) 출원번호 10-2012-0121470	(72) 발명자 이용택 경기 성남시 분당구 양현로166번길 20, 901동 1202호 (이매동, 이매촌동신9단지아파트)	
(22) 출원일자 2012년10월30일 심사청구일자 2012년10월30일	유진 서울 구로구 고척로52길 53, 110동 304호 (고척동, 대우아파트)	
	(74) 대리인 특허법인 대아	

전체 청구항 수 : 총 11 항

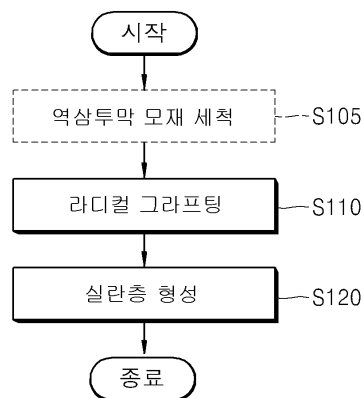
(54) 발명의 명칭 라디컬 그래프팅법을 이용한 역삼투막의 표면개질 방법

(57) 요약

라디컬 그래프팅법을 이용한 역삼투막의 표면 개질 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 역삼투막의 표면 개질 방법은 역삼투막 모재를 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate) 및 포타슘 메타비설파이트(potassium metabisulfite) 중 1종 이상을 포함하는 개시제가 함유된 용액에 침지하여, 모재 표면에 활성 라디칼을 형성하는 단계; 및 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 수용액을 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 방법으로, 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 실란층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10035373
부처명	지식경제부
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	차세대 친환경 분리막 소재 및 응용기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2010.04.01 ~ 2015.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

역삼투막 모재를 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate) 및 포타슘 메타비설파이트(potassium metabisulfite) 중 1종 이상을 포함하는 개시제가 함유된 용액에 침지하여, 모재 표면에 활성 라디칼을 형성하는 단계; 및

말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 수용액을 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 방법으로, 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 실란층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 모재의 침지 이전에, 상기 모재를 세척하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 세척은

탈이온화수와 무수에탄올을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 모재는

폴리아미드계 고분자 또는 셀룰로스 아세테이트계 고분자를 포함하여 형성된 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 개시제가 함유된 용액은

상기 개시제를 0.005~1M 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 침지는 10~80℃에서 10분~1시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실란계 물질은

아민기, 클로린기 및 티올기 중에서 하나 이상의 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실란계 물질은

3-aminopropyl trimethoxysilane(APTMS), chlorotrimethoxysilane(CTMS) 및 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) 중에서 하나 이상인 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 수용액에서, 상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질의 농도는 0.1~5.0중량%인 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액을 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 것은 90℃ 이하의 온도에서 1~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 표면 개질 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중에서 어느 하나의 항에 기재된 방법으로 표면 개질된 역삼투 분리막.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 역삼투막의 표면개질 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 라디컬 그래프팅(radical grafting)을 이용한 역삼투막의 표면개질 방법을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 해수담수화 기술은 크게 분리막을 이용한 기술과 열처리를 이용한 기술 혹은 그 두 가지 기술을 접목시켜 응용한 기술로 구분할 수 있다.

[0003] 이 중 분리막을 이용한 기술은 역삼투법, 양이온 교환막과 음이온 교환막을 교대로 배열한 전기투석법 그리고 역전기투석법이 있다.

[0004] 분리막을 이용한 기술 중, 역삼투법은 해수에 삼투압 이상의 압력을 가하여 순수를 얻는 방법으로 에너지 소비량이 적으며 장치와 조작이 간편하고 타 공정과 쉽게 접목시킬 수 있어 현재까지 상용화된 해수담수화 기술 중 가장 이상적인 기술이다.

[0005] 해수담수화에 적용되는 역삼투막은 주로 폴리아미드계 역삼투막이 이용되고 있다. 폴리아미드계 역삼투막은 우수한 분리 성능과 투과 성능을 가지고 있다. 그러나, 폴리아미드계 역삼투막은 용액 내 부유 물질 또는 용존오염원에 의해 막 표면이 흡착되고 이로 인해 투과 유량이 저하되는 결과를 가져오는 막오염 현상을 피할 수 없다. 또한, 이를 방지하기 위해 쓰이는 차염소산나트륨(NaOCl) 등과 같은 막 세척제로 인해 생기는 잔류 염소에 의해 폴리아미드 주쇄들의 붕괴가 발생하여 분리성능 저하라는 심각한 문제가 발생하고 있다.

[0006] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 등록특허공보 제10-0619497호(2006.08.28. 등록)에 개시된 내오염성 폴리아마이드계 복합막 및 그 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은 라디컬 그래프팅을 이용한 역삼투막의 표면개질 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 다른 목적은 상기의 표면 개질을 통하여, 내염소성 및 내오염성이 우수한 역삼투막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 역삼투막의 표면 개질 방법은 역삼투막 모재를 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate) 및 포타슘 메타비설파이트(potassium metabisulfite) 중 1종 이상을 포함하는 개시제가 함유된 용액에 침지하여, 모재 표면에 활성 라디칼을 형성하는 단계; 및 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액을 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 방법으로, 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 실란층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 이때, 상기 모재의 침지 이전에, 상기 모재를 세척하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 세척은 탈이온수와 무수에탄올을 이용하여 수행할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 모재는 폴리아미드계 고분자 또는 셀룰로스 아세테이트계 고분자를 포함하여 형성된 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 개시제가 함유된 용액은 상기 개시제를 0.005~0.1M 농도로 함유하는 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 실란계 물질은 아민기, 클로린기 및 티올기 중에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 가질 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 실란계 물질은 3-aminopropyl trimethoxysilane(APTMS), chlorotrimethoxysilane(CTMS) 및 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) 중에서 하나 이상일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액에서, 상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질의 농도는 0.1~5.0중량%인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액을 상기 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 것은 90℃ 이하의 온도에서 1~100분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 역삼투막은 상기 제시된 방법으로 표면 개질되어, 내염소성 및 내오염성이 우수한 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 또한, 본 발명에 따른 라디컬 그래프팅을 이용하여 표면 개질된 역삼투막의 경우, 내염소성 및 내오염성이 매우

우수하게 나타났다. 또한, 본 발명에 따른 역삼투막으로 폴리아미드계 역삼투막을 활용할 경우, 투과 성능도 우수한 효과를 나타내었다.

[0018] 종래에는 역삼투막에 기능성을 부여하기 위해서는 계면중합전 각 단량체를 그래프팅시켜 반응을 진행시켰기 때문에, 생산공정에서 바로 적용하기에는 많은 어려움이 있었다. 그러나, 본 발명에서는 완전히 형성된 역삼투막 소재의 네트워크 혹은 표면 활성층의 분자구조에 줄-겔법을 이용하여 개질하는 방법을 사용하기 때문에 실제 생산 공정에서 바로 적용이 가능하다.

[0019] 따라서, 본 발명에 따른 역삼투막은 역삼투법을 적용한 해수담수화 공정에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 역삼투막의 표면 개질 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1~3에서 사용된 실란의 화학 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 내오염성 평가를 위하여 사용된 카제인의 입자 분포를 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막에 대한 실리콘(Si) EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1~3에 따른 역삼투막에 대한 XPS 피크 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 염소 저항(Chlorine resistance) 하에서, 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 워터 플럭스(Water flux)를 나타낸 것이다.

도 8은 염소 저항 하에서, 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 염 제거율(salt rejection)을 나타낸 것이다.

도 9는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 AFM 3D 이미지를 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 카제인 하에서의 워터 플럭스를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1에 따른 역삼투막의 카제인 하에서의 장시간 워터 플럭스를 나타낸 것이다.

도 12는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 카제인 하에서의 염 제거율을 나타낸 것이다.

도 13은 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 친수화도(접촉각)를 나타낸 것이다.

도 14는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 막 오염 지수를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 라디컬 그래프팅을 이용한 역삼투막의 표면개질 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 역삼투막의 표면 개질 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0024] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 역삼투막의 표면 개질 방법은 라디컬 그래프팅 단계(S110) 및 실란층 형성 단계(S120)를 포함한다.

- [0025] 라디컬 그래프팅 이전에, 모재 표면의 이물질을 제거하기 위하여, 모재를 세척하는 단계(S105)를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 세척은 탈이온화수와 무수에탄올을 이용하여 수행할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 라디컬 그래프팅 단계(S110)에서는 역삼투막 모재를 개시제가 함유된 용액에 침지하여, 모재 표면에 활성 라디칼을 형성한다.
- [0028] 모재는 해수담수화를 위하여 역삼투막의 소재로 많이 사용되는 폴리아미드계 고분자 또는 셀룰로스 아세테이트계 고분자를 포함하여 형성된 것을 이용할 수 있다.
- [0029] 개시제는 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate) 및 포타슘 메타비스설파이트(potassium metabisulfite) 중 1종 이상을 이용할 수 있다.
- [0030] 개시제가 함유된 용액은 개시제를 0.005~1M 농도로 함유하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 개시제의 농도가 0.005M 미만일 경우, 라디컬 그래프팅 효율이 불충분하다. 반대로, 개시제의 농도가 1M을 초과하는 경우 모재 손상을 유발할 수 있다.
- [0031] 침지, 즉 라디컬 그래프팅은 10~80℃에서 10분~1시간동안 수행되는 것이 바람직하다. 라디컬 그래프팅이 10℃ 미만 혹은 10분 미만의 시간동안 수행되는 경우, 라디컬 그래프팅 효율이 불충분하다. 반대로, 라디컬 그래프팅이 80℃를 초과하거나 1시간을 초과하여 수행되는 경우, 모재 손상 혹은 역삼투 성능 저하를 가져올 수 있다.
- [0032] 이와 같은 라디컬 그래프팅 방법을 통하여, 역삼투막 모재 표면에 활성라디칼을 형성할 수 있으며, 이에 따라 모재 표면에 안정적으로 화학 결합되어 있는 실란층을 형성할 수 있다.
- [0033] 다음으로, 실란층 형성 단계(S120)에서는 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 내염소층으로서 실란층을 형성한다.
- [0034] 이 경우, 실란층은 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액을 활성 라디칼이 형성된 모재 표면에 코팅하는 방법으로 형성할 수 있다.
- [0035] 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질을 함유하는 용액에서, 상기 말단에 관능기를 갖는 실란계 물질의 농도는 0.1~5.0중량%인 것이 보다 바람직하다. 실란계 물질의 농도가 0.1중량% 미만일 경우 실란층 형성이 어려워질 수 있다. 반대로, 실란계 물질의 농도가 5.0중량%를 초과하는 경우, 내염소성 등의 물성이 저하될 수 있다.
- [0036] 또한, 코팅은 90℃ 이하의 온도에서 1~100분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 코팅 시간이 1분 미만일 경우, 실란층 형성이 불충분할 수 있다. 반대로, 또한, 코팅 시간이 100분을 초과하는 경우, 과도한 에칭으로 인하여 모재 표면이 노출될 수 있다. 또한, 코팅 온도가 90℃를 초과하는 경우, 내염소성, 내오염성 등이 저하될 수 있다.
- [0037] 실란계 물질은 아민기, 클로린기 및 티올기 중에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 것을 이용할 수 있다. 그러한 예로, 3-aminopropyl trimethoxysilane(APTMS), chlorotrimethoxysilane(CTMS), 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)를 제시할 수 있다.
- [0038] 아민(amine)기는 친수성 특성을 부여함으로써 플럭스 향상과 내오염성 향상에 기여할 수 있다. 다음으로 클로린(chlorine)기는 해수 속의 염이온에 대한 정전기적 반발력 증대에 따른 내염소성 향상에 기여할 수 있다. 다음으로 티올(thiol)기는 물에 닿으면 S-H 결합이 서로 바인딩되는 특성을 통하여 고농도 염수에 대한 내염소성 향상과 고농도 오염원에 대해 내오염성 증대에 기여할 수 있다.
- [0039] 실란층 형성 후에는 대략 60~150℃ 정도의 온도에서 건조하는 과정을 더 포함할 수 있다.
- [0040] **실시예**
- [0041] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명에 따른 라디컬 그래프팅법을 이용한 역삼투막의 표면개질 방법에 대하여 살펴보기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의

해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0042] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0043] 1. 역삼투막 소재의 표면 개질

[0044] 비교예 1에 따른 역삼투막 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 소재는 상용의 역삼투막인 SUL-H10 (BW grade) 제품(Toray사 제조, (Nihonbashi, Japan))을 사용하였다.

[0045] 우선, 각각의 막을 탈이온수와 무수에탄올(99 %, Carloelba) 사용하여 세척하였다.

[0046] 다음으로, 활성 라디칼 형성을 위해, 실시예 1~3에 따른 막 소재를 potassium persulfate(99%, Sigma aldrich)와 potassium metabisulfite(98%, Sigma aldrich)를 각각 0.01 M 혼합한 수용액에 상온에서 30분동안 침지하여 라디칼 그래프팅을 수행하였다.

[0047] 이후, 미반응된 용액을 모두 제거한 후 즉시 실란계 물질을 함유하는 용액을 부어 실란층을 형성하였다. 이때, 내염소성 실험의 경우, 실시예 1~3에 이용된 실란계 물질을 함유하는 용액에서 실란계 물질의 농도를 모두 동일하게 실란 0.1ml로 고정하여 제조하였다.

[0048] 그러나, 내오염성 실험의 경우에는 투과플럭스의 최상이 될 수 있도록 아래의 표 1의 조성과 같이 조정하여 수행되었다. 에탄올은 용매로 사용되었으며 탈이온수(DI water)는 가수분해 촉진제로서 사용되었다. 표 1에서 용액 A의 경우는 실란을 용해시키기 위해 에탄올을 용매로 하는 용액이며, 용액 B는 졸-겔 반응을 유도하기 위해 가수 분해 촉진제인 탈이온수가 포함된 용액이다. A 용액과 B 용액을 혼합하여 최종 실란계 물질을 함유하는 용액을 제조하였다.

표 1

구 분	용액 A		용액 B	
	실란 (ml)	에탄올 (ml)	에탄올 (ml)	D.I water (ml)
실시예 1	0.4	20	20	0.1
실시예 2	0.1	20	20	0.1
실시예 3	0.01	20	20	0.1

[0050] 보다 구체적으로, 실시예 1에 따른 막 소재에 대하여 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS, 97%, Sigma aldrich)으로 표면개질을 수행하고, 실시예 2에 따른 막 소재에 대하여 chlorotrimethoxysilane (CTMS, 95%, Sigma aldrich)으로 표면 개질을 수행하고, 실시예 3에 따른 막 소재에 대하여 3-mercaptopropyl trimethoxysilane(MPTMS, 97%, Sigma aldrich)으로 표면 개질을 수행하였다.

[0051] 도 2는 실시예 1~3에서 사용된 실란의 화학 구조를 나타낸 것이다. 도 2에 도시된 각각의 실란은 말단 관능기를 포함한다.

[0052] 2. 분리막 성능 평가

[0053] (1) 투과 플럭스 및 염제거율 평가 방법

[0054] 아래 정의된 식 1 및 식 2와 같이 투과 플럭스와 염제거율을 평가하였다. 투과수를 비커에 받아 측정해 플럭스를 계산하였으며, 염제거율은 conductivity meter (Istek, 460CP)를 사용하여 측정 후에 투과수의 전기전도도와 feed의 전기전도도의 비율을 이용하여 계산하였다.

[0055] [식 1]

$$Water\ flux = \left(\frac{permeate\ volume(liter)}{area(m^2) \times time(hour)} \right), (LMH)$$

[0056]

[0057] [식 2]

$$Salt\ rejection(R) = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \right) \times 100, (\%)$$

[0058]

[0059] (2) 내염소성 및 내오염성 평가

[0060] 내염소성 실험을 위해 NaOCl (96 % , Yukiri pure chemical)를 사용하였으며, 내오염성 실험을 위해 카제인(casein)(Sigma aldrich)을 NaOH로 pH 11로 맞춘 증류수에 첨가하여 수용액을 제조하였다.

[0061] 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막 각각에 대하여, 초기 분리 성능을 측정 후에 분리막이 장착된 평판 셀을 평가 장치에서 분리하였다. 분리한 평판 셀을 peristaltic pump에 연결하여 2,000ppm NaOCl 수용액이 셀 안에서 2시간 동안 순환하도록 하였다. 2시간 후에는 다시 평판 셀을 평가 장치에 설치하여 플럭스와 염제거율 등의 분리막 성능 변화를 관찰하였다. 2시간 마다 NaOCl이 순환하도록 이와 같은 공정을 반복하였으며 노출시간(exposure time)이 20,000 ppm·hr가 되는 10시간까지 지속하여 내염소성을 평가하였다.

[0062] 내오염성 평가는 내염소성 평가와 마찬가지로 초기 분리 성능을 측정 후에 내오염성을 평가하도록 인위적인 막 오염을 일으키도록 하였다. 인공오염원으로는 카제인 수용액 100 ppm을 제조하여 feed 탱크에 주입하였다. 제조한 카제인 수용액의 평균 입자크기를 제타전위 측정기에 pore size distribution으로 분석하였으며 그 결과 평균 42,000 nm의 입자크기를 갖는 것으로 나타났다. 입자 크기 분석결과를 도 3에 나타내었다.

[0063] 도 3에서 피크 2개중 작은 입자크기를 갖는 것은 NaOH의 입자를 나타내며, 큰 입자크기가 카제인의 입자를 나타낸다. 분리막 표면에 막 오염이 완벽히 일어나도록 1시간 후 부터 투과수를 받아 플럭스와 염제거율을 측정하였다. 매 30분마다 동일하게 측정하였으며 8시간까지 반복하였다.

[0064] (3) 성능 평가 결과

[0065] 표면 개질 후에 실란층이 완전히 형성되었는지를 평가하기 위하여 FE-SEM, EDX, XPS 등 여러 분석기기를 이용하였다.

[0066] 도 4는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0067] 도 4를 참조하면, 비교예 1에 따른 역삼투막(도 4의 a)에 비하여, 실시예 1에 따른 역삼투막(도 4의 b), 실시예 2에 따른 역삼투막(도 4의 c) 및 실시예 3에 따른 역삼투막(도 4의 d)의 경우, 전체적으로 둥글고 퍼진 cluster 구조로 실란층이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0068] 도 5는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막에 대한 실리콘(Si) EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0069] 도 5에서 붉은색 점이 실리콘(Si) 원소를 의미한다. 도 5를 참조하면, 비교예 1에 따른 역삼투막(도 5의 a)에 비하여 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 경우, 실리콘 함량이 상대적으로 높은 것을 볼 수 있다.

[0070] 한편, 실시예 1~3에 따른 역삼투막을 서로 비교하면, 실시예 2에 따른 역삼투막(도 5의 c)의 경우, 실란 함유도가 가장 적었으며, 실시예 3에 따른 역삼투막(도 5의 d)의 경우, 실란 함유 농도가 가장 높았으며, 실시예 1에 따른 역삼투막(도 5의 b)이 그 다음으로 실란 함유 농도가 높았다.

[0071] 도 6은 실시예 1~3에 따른 역삼투막에 대한 XPS 피크 분석 결과를 나타낸 것이다.

- [0072] 도 6을 참조하면, 각각의 말단 관능기의 차이에 따라 서로 다른, 고유의 레퍼런스 피크(reference peak)를 얻었으며, 보다 상세하게는 다음과 같다.
- [0073] 도 6의 (a)를 참조하면, 실시예 1에 따른 역삼투막의 경우, 286.2 eV의 binding energy를 갖는 $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ peak을 얻을 수 있었으며, APTMS의 말단 메틸그룹에 결합된 아민그룹에 기인한 것으로 생각할 수 있다.
- [0074] 또한, 도 6의 (b)를 참조하면, 200.6 eV의 binding energy를 갖는 Cl-Si peak을 얻었다. CTMS는 다른 실란종이 메톡시(methoxy)기 세 개와 propyl기 한 개를 갖는 트리메톡시(trimethoxy) 구조와 다르게 실란에서 나오는 4개의 bridge 중 methyl기와 세 개가 결합되어 있다. 나머지 한 개는 직접적으로 chlorine과 결합함으로써 Cl-Si와 같은 피크를 얻을 수 있으며, 친전자체인 클로린(chlorine)이 카르복실그룹의 OH를 치환하면서 acyl chloride를 생성하는 부반응에 따른 진동을 피크에서 확인할 수 있다.
- [0075] 또한, 도 6의 (c)를 참조하면, 164.6 eV의 binding energy를 갖는 thiol group peak을 얻을 수 있었다.
- [0076] 염소 공격(Chlorine attack)에 따른 개질 전후 막의 내염소성 비교를 위하여 폴리아미드 완전 분해 시간 개념을 적용하였다. 폴리아미드 완전 분해 시간은 폴리아미드층이 완전히 분해되어 염제거율이 70%로 떨어지는 기점으로 세척에 따른 막 성능의 회복이 없다는 판단으로 임의의 기준을 정하였다. 시점에 대해서는 NaOCl 직접적으로 접촉하는 시간[hr]과 NaOCl의 농도[ppm]의 곱으로 나타내는 노출시간[ppm $\times$ hr]을 기준으로 하였다. 실제 정수처리에서 NaOCl의 투입농도는 100 ppm이하지만 내염소성 테스트 결과를 극명하게 보이기 위해 극한의 실험조건을 설정하였고, 따라서 본 연구에서는 2,000 ppm의 NaOCl을 투입하여 진행하였다.
- [0077] 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 내염소성 테스트 결과 워터 플럭스의 변화를 도 7에 나타내었다.
- [0078] 도 7의 그래프는 NaOCl 노출 시간에 따른 역삼투막의 투과 플럭스의 변화를 나타낸 것으로 역삼투막의 활성층인 폴리아미드층의 열화에 기인해 플럭스가 증가됨을 보이고 있다. BW grade의 상용 역삼투막의 플럭스는 20,000 ppm $\cdot$ hr 후 180 GFD의 투과 플럭스를 보이며 NF 수준의 투과량을 나타내고 있는 반면 각각 실란으로 개질한 막들은 상용막과 비교하여 플럭스 증가가 적었다.
- [0079] 도 7에서 나타난 투과플럭스는 증가는 폴리아미드 활성층 붕괴에 따른 것으로 플럭스가 일정한 것이 PA 활성층 붕괴를 수반하지 않아 염제거율 또한 원활하며 이에 막 성능 저하가 없는 것이라 할 수 있다.
- [0080] 다음으로, NaOCl 노출시간에 따른 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 염제거율의 변화를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, 역삼투막에 활성층 붕괴에 기인한 염제거율 감소를 관찰할 수 있으며, 상용막의 염제거율이 70%가 되는 polyamide 완전 분해 시간은 16,000 ppm $\cdot$ hr로 나타난다. 반면 thiol막을 제외하고 amino, chloro막들의 노출시간에 따른 polyamide 완전 분해 시간은 20,000 ppm $\times$ hr에서도 85%이상 유지되면서 내염소성을 향상시켰다.
- [0081] 트리메톡시 구조의 실란을 폴리아미드 표면에 그래프팅 시킴으로써 활성층 폴리아미드를 3차 구조와 유사하게 치환하였다. 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 역삼투막의 AFM을 통한 3D 이미지를 도 9에 나타내었으며, 표 2에 모폴로지(morphology) 분석을 정리하였다.

표 2

[0082]

샘플	표면 조도 [nm]		Zmax [nm]	표면적 (μm^2)
	Ra	Rrms		
비교예 1	60.903	77.186	694.24	182.83
실시예 1	67.909	86.782	706.36	165.85
실시예 2	72.468	90.553	718.23	173.70
실시예 3	112.35	140.17	920.58	187.30

[0083]

도 9 및 표 2를 참조하면, 상용막(샘플 1)에 비해 실란으로 개질한 시료들(샘플 2~4)의 표면 조도와 최대높이 값이 증가함을 알 수 있다. 내염소성 테스트 결과, 막 성능이 가장 우수한 APTMS로 개질한 샘플(샘플 1)의 표면 조도와 최대높이 값 증가 수치가 가장 적었으며, 반면 개질한 막 중 가장 내염소성이 취약했던 MPTMS으로 개질한 샘플(샘플 3)이 가장 큰 표면 조도 증가와 최대높이 증가를 보였다. 따라서 표면 조도는 내염소성과 반비례

관계로, 거칠기가 작아 상대적으로 평탄할수록 내염소성은 보다 우수하다고 볼 수 있다.

[0084] 내오염성 평가를 위하여, 전술한 바와 같이, 인위적으로 유기오염원인 카제인(casein) 수용액을 이용 막 오염 현상을 일으켰다. 100 ppm casein 수용액을 직접 feed 탱크 속에 주입하여 막 오염에 기인한 상용막의 플럭스 감소 현상을 확인하고자 하였으며, 개질한 막의 플럭스 감소와 비교하여 operating time에 따른 투과 플럭스의 변화를 도 10에 나타내었다. 그 결과 비교예 1에 따른 역삼투막의 플럭스 변화는 초기 49 GFD에서 8시간이 지난 후 24 GFD로 50% 감소한 것에 반해 실시예 3에 따른 역삼투막을 제외한 나머지 막들은 일정 플럭스를 유지하거나 오히려 플럭스가 증가한 경향을 나타내었다. 실시예 1에 따른 역삼투막의 경우, 플럭스가 초기 32 GFD에서 44 GFD로 증가함을 보였으며, 실시예 2에 따른 역삼투막의 경우, 플럭스가 초기 27 GFD에서 28 GFD로서 일정 수준의 플럭스를 유지하였다.

[0085] 도 10에 따르면, 실시예 1의 경우 플럭스가 급격히 증가하는 현상을 보였는데, 이를 장시간 측정하여 플럭스 변화를 도 11에 나타내었다. 그 결과 실시예 3에 따른 역삼투막의 플럭스 변화는 25시간까지 증가하는 경향성을 보이며 25시간 이후로는 막이 오염되어 플럭스가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 비교예 1의 결과와 비교하여 장시간 우수한 내오염성 역삼투막이 제조되었음을 보여준다.

[0086] 따라서 막 오염 현상에 기인한 플럭스 감소에 대해 저항성을 갖는 내오염성을 분리막에 배향하였으며 플럭스 감소를 현격하게 줄였다. Operating time에 따른 염제거율의 변화를 도 12에 나타내었다.

[0087] 도 12를 참조하면, 카제인 투입 후 일정시간이 지나면서 염제거율이 99%로 수렴되며 안정한 형태를 나타낸다. 내오염성 변화에서는 특별히 polyamide의 붕괴현상을 보이지 않으므로 염제거율 큰 의미가 없다고 판단된다.

[0088] 도 13 및 표 3에 비교예 1 및 실시예 1~3에 따른 분리막들의 접촉각을 측정하여 정리하였으며, 5회 측정 후 평균값을 나타내었다.

표 3

샘플	측정시 별 접촉각(°)					평균 접촉각(°)
	1회	2회	3회	4회	5회	
비교예 1	56.49	58.65	58.45	52.91	54.35	56.17
실시예 1	43.87	48.42	45.85	47.90	44.87	46.18
실시예 2	70.68	69.17	68.40	67.26	69.43	68.99
실시예 3	65.06	64.05	63.38	64.52	66.85	64.77

[0090] 도 13 및 표 3을 참조하면, 친수성을 띄는 APTMS로 개질한 실시예 1에 따른 역삼투막이 상용의 비교예 1에 따른 역삼투막과 비교하여 친수화되었으며, 이로 인해 플럭스 증가와 오염원의 수확 방지 효과가 극대화되었다고 볼 수 있다. 플럭스의 증가는 염제거율의 저하를 동반하지 않아 층의 붕괴나 개질 후 도입된 그룹의 탈락에 기인했다고는 볼 수 없다. 한편, CTMS로 개질한 실시예 2에 따른 역삼투막과 MPTMS로 개질한 실시예 3에 따른 역삼투막은 소수화 되었다.

[0091] 표 4에 pH 7조건 하에서 표면제타전위를 측정한 결과를 나타내었다.

표 4

at pH 7	Method	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
제타전위 [mV]	FM	-11.5	5.199	-9.193	-16.02
	HS	-16.27	5.989	-11.82	-23.09

[0093] 표 4를 참조하면, 그 결과 APTMS로 개질한 실시예 1에 따른 역삼투막은 아민 양이온의 카르복실그룹 가리움 효과로 인해 중성화되었음을 알 수 있다. 또한 MPTMS로 개질한 실시예 3에 따른 역삼투막은 thiol 음이온에 의해서 더욱더 전기적 음성화되었음을 알 수 있으며, 이는 내오염성 향상에 불리하다고 볼 수 있다.

[0094] 내오염성의 향상을 투과량이나 염제거율 등의 막 분리 성능 뿐 아니라 막 오염 지수로 정량화하여 수치적으로 비교할 수 있다. 막 오염 지수의 도입은 분리막의 교체 주기나 오염원에 따른 내오염적 특성을 보다 쉽게 수치적으로 비교, 분석이 가능하다. 막 오염 지수를 측정하기 위해 투과된 물의 양 (Permeate water flux)을 모아 축적된 물의 체적 (Volume)을 x축, 시간을 물의 체적으로 나눈 값(t/V)를 y축으로 놓고 플롯하면 도 14와 같이 나타낼 수 있다. 이 그래프에서 선형회귀법 (Linear fit)으로 기울기 (Slope) 값을 구하면 바로 막 오염 지수 (Membrane Fouling Index)가 구해진다. 표 5에 개질 전, 후의 역삼투막의 막 오염 지수를 정리하였다.

표 5

[0095]

	R^2	Slope (MFI value) hr/ml ²
SUL-H10 (BW)	0.96358	10.6269E-7
Amino silane treat	0.99422	- 5.2954E-7
Chloro silane treat	0.91168	4.39544E-7
Mercapto silane treat	0.92307	8.706E-7

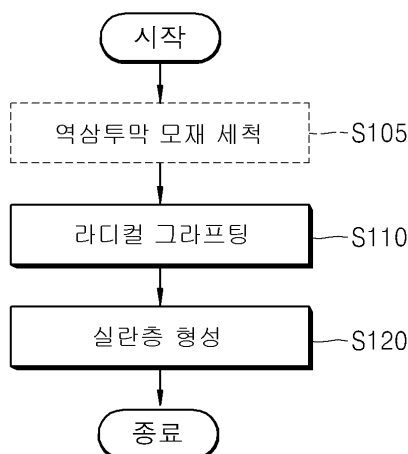
[0096] 표 5를 참조하면, 개질 전에 해당하는 비교예 1에 따른 역삼투막의 MFI 값은 개질한 실시예 1~3에 따른 역삼투막들에 비해 상당히 높은 수치임을 알 수 있다. 이것은 유기오염원에 대해서 상당히 취약하며 따라서 내오염성이 개질 한 막들에 비해 떨어져 막 오염에 따른 플럭스 감소량이 크다고 볼 수 있다.

[0097] 반면 실시예 2 및 실시예 3에 따른 역삼투막의 막 오염 지수는 비교예 1에 따른 역삼투막에 비해 내오염성이 크게 향상된 점을 확인할 수 있다. 특히 APTMS로 개질한 실시예 1에 따른 역삼투막의 막 오염 지수는 막 오염에 대해서 플럭스가 감소하는 일반적인 현상과 대조적으로 오히려 플럭스가 증가하여 음수를 갖는 특징이 있다. 이는 친수성을 갖는 아민 관능기의 도입으로 인한 플럭스 증가와 플럭스 증가에 따른 오염물의 막 표면 수착 방해 등에 기인한 것이라 볼 수 있다.

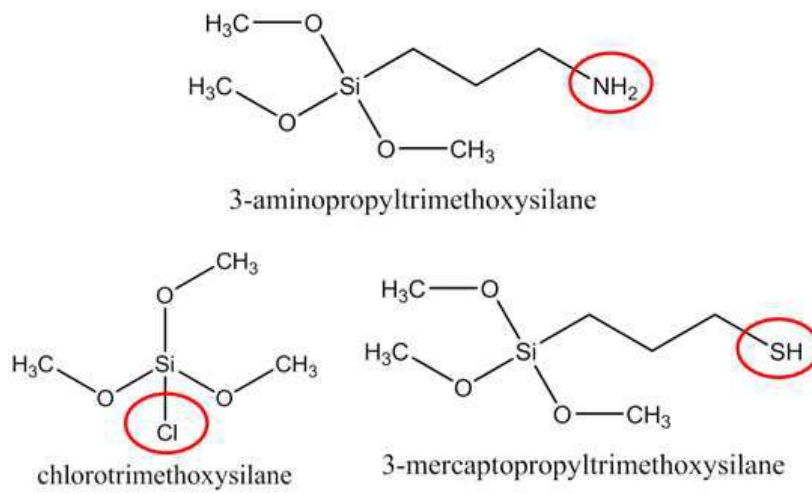
[0098] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

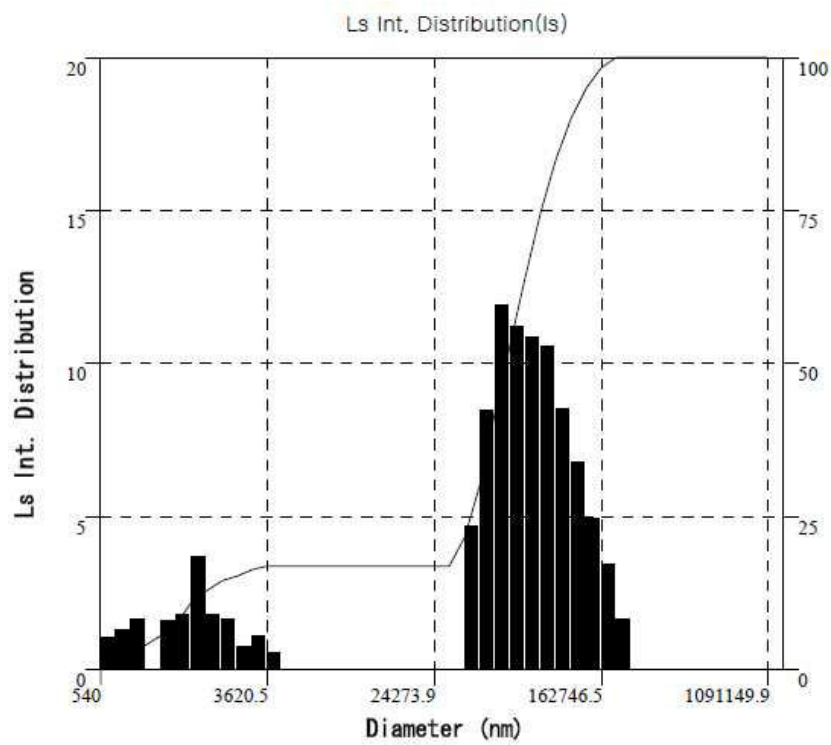
도면1



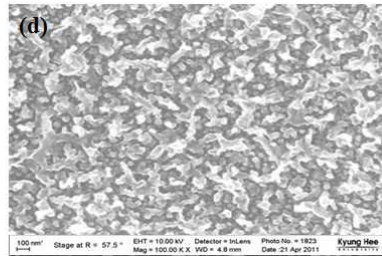
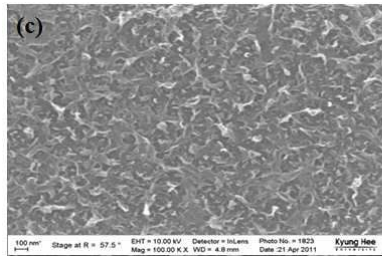
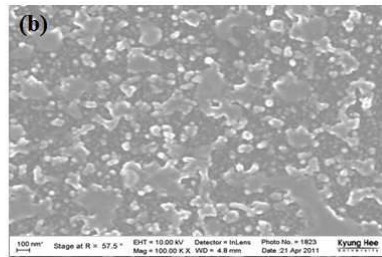
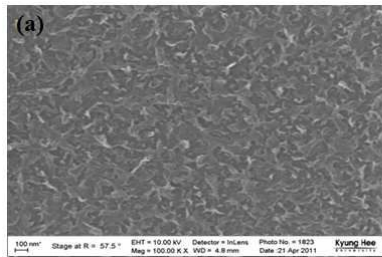
도면2



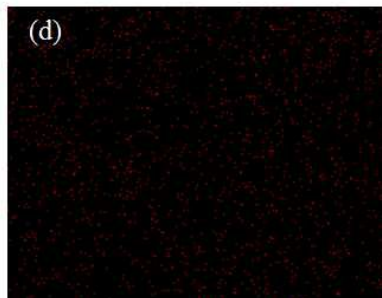
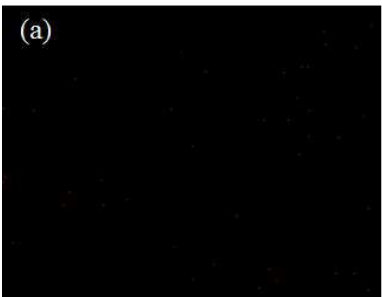
도면3



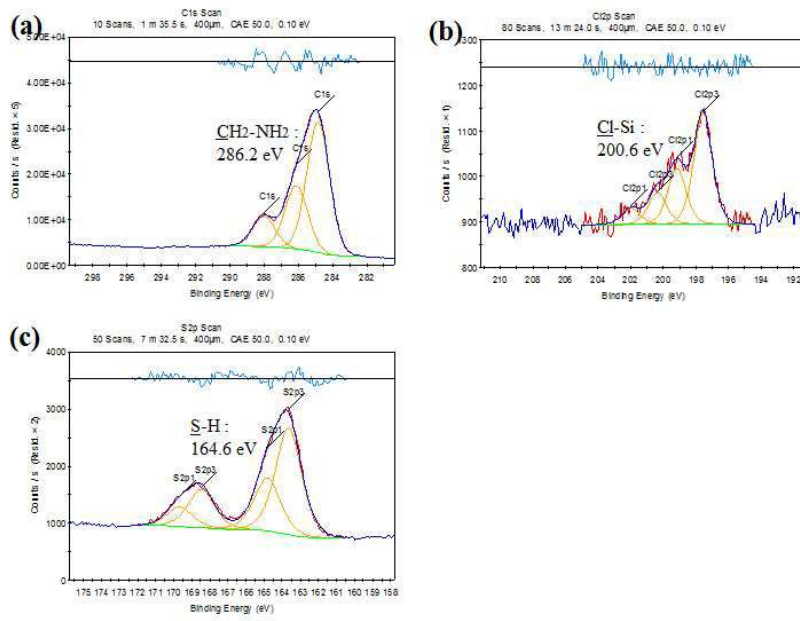
도면4



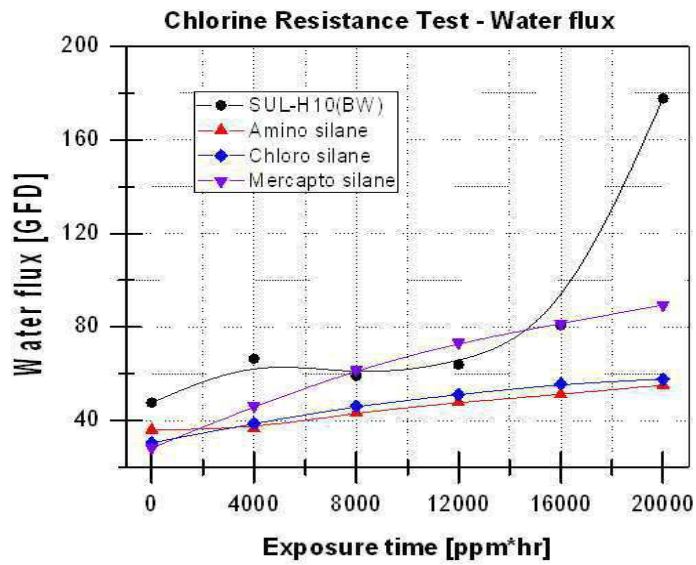
도면5



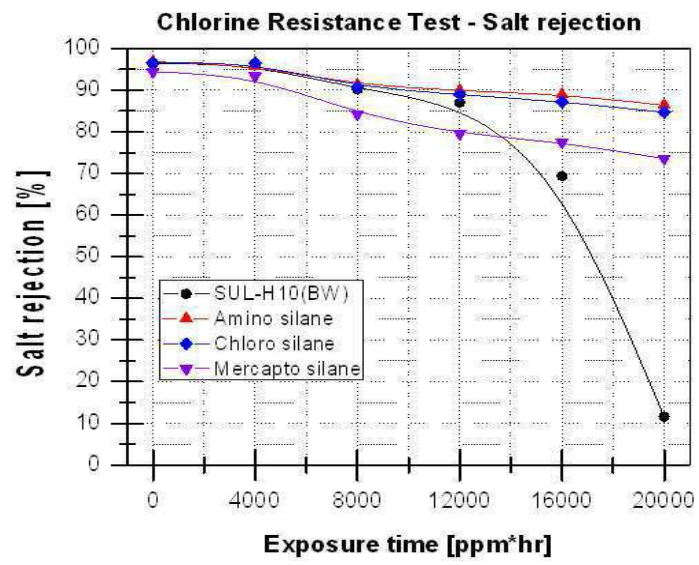
도면6



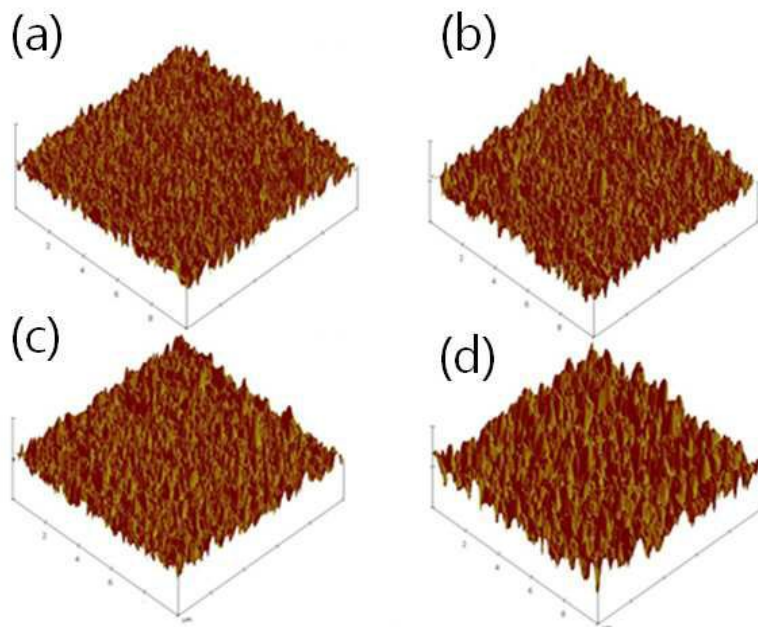
도면7



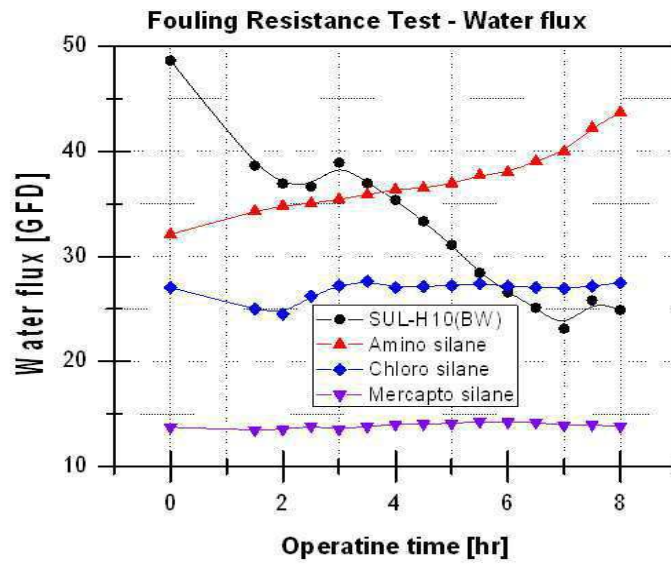
도면8



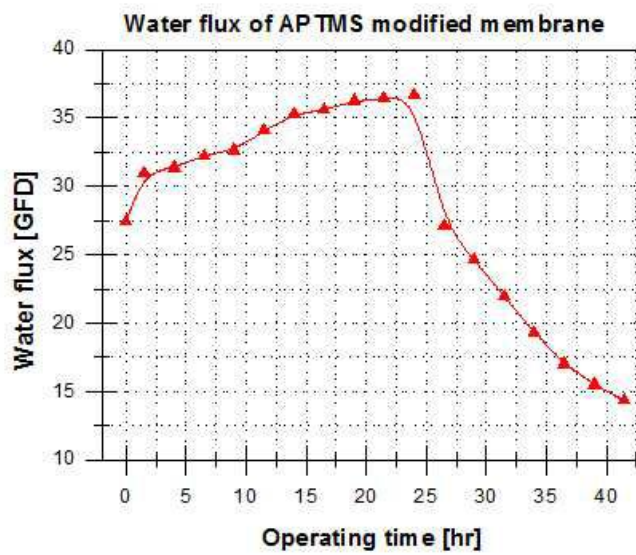
도면9



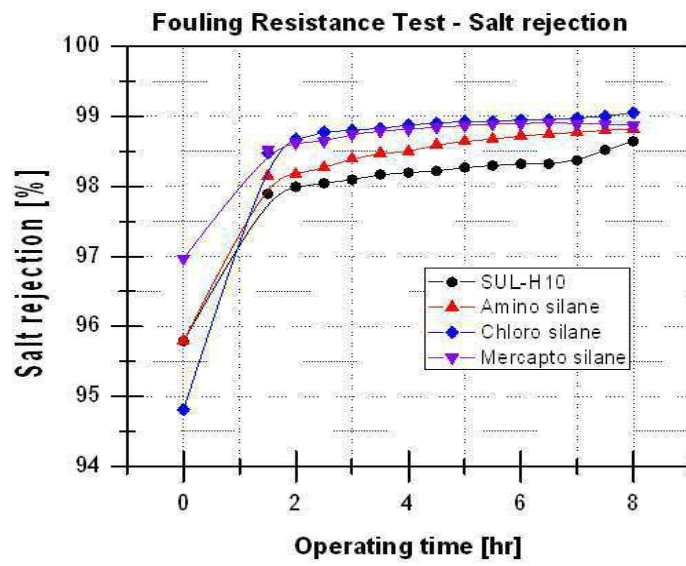
도면10



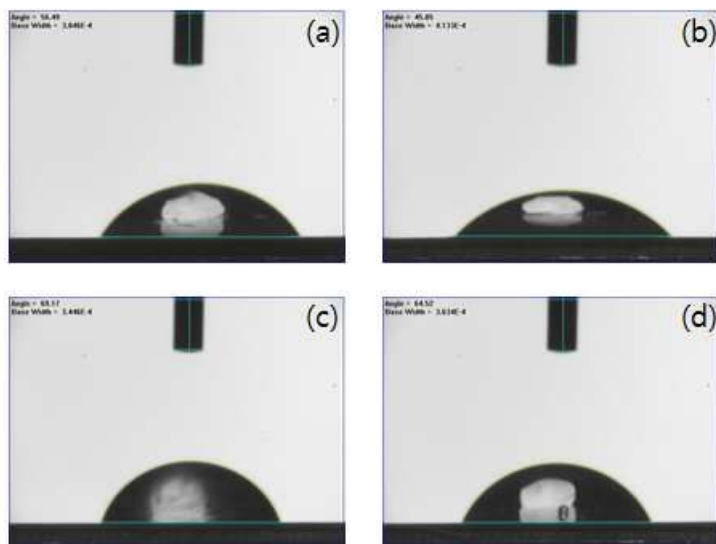
도면11



도면12



도면13



도면14

