



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0116194
(43) 공개일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 65/06 (2006.01) B01D 61/14 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 65/06 (2013.01)
B01D 61/145 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0042661
(22) 출원일자 2015년03월26일
심사청구일자 2015년03월26일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)
(72) 발명자
권영남
부산광역시 사상구 덕상로 8-37 202동 806호 (덕
포동, 경동메르빌)
김유경
경기도 안산시 상록구 도매시장로2길 37 302호
(이동)
임지원
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 307동 1402호(전
민동, 엑스포아파트)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈드림

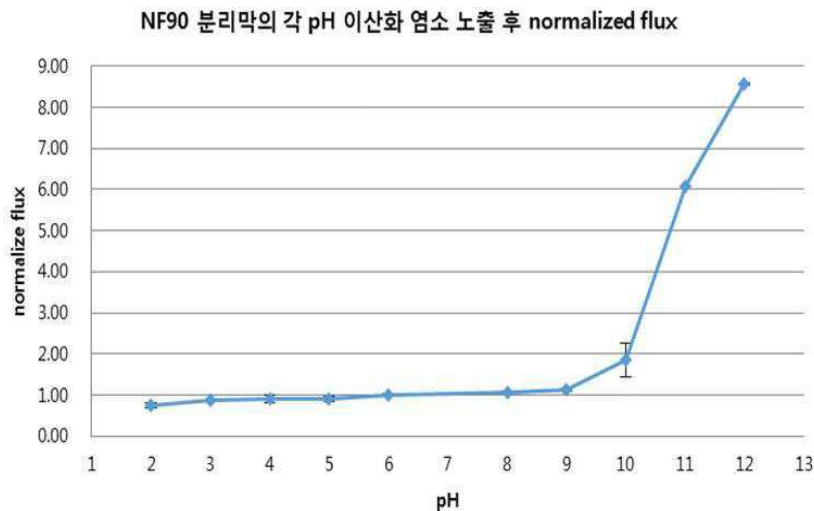
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리아마이드 분리막을 재활용한 한외여과막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막에 pH 11 이상의 이산화염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거하는 단계를 포함하는 한외여과막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 폴리아마이드 분리막을 특정 pH 조건에서 이산화염소(ClO_2)를 처리하여, 오염된 폴리아마이드층을 제거함으로써 한외여과막으로 재활용할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 71/56 (2013.01)

B01D 2321/164 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2.140344.01

부처명 환경부

연구관리전문기관 한남대학교 산학협력단

연구사업명 기타환경부연구사업(R&D)(수익사업)

연구과제명 카본블록필터 소재회수 및 분리막모듈 세정복원기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한남대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막에 pH 11 이상의 이산화염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거하는 단계를 포함하는 한외여과막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이산화염소(ClO_2)의 pH가 12 이상인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막이 폴리아마이드(PA) 층, 폴리설펜(PS) 층 및 부직포 층을 포함하고, 표면에 폴리아마이드(PA) 층이 형성된 3층 이상의 다층막인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리아마이드(PA) 층이 trimesoyl chloride (TMC)계 단량체 및 m-phenylenediamine (MPD) 계 단량체의 공중합체를 포함하는, 한외여과막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리아마이드(PA) 층 상에 친수성 물질이 추가로 코팅된, 한외여과막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 친수성 물질이 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol) 및 폴리에틸렌 글라이콜 (Polyethylene glycol) 중 어느 하나 이상인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 폴리아마이드(PA) 층이 폴리설펜 층 상에 계면 합성된, 한외여과막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드(PA) 분리막에 이산화염소(ClO_2)를 10분 내지 3시간 동안 처리하는, 한외여과막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이산화염소(ClO_2)의 처리 농도가 10~1000ppm인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이산화염소(ClO_2)의 처리 후, 분리막 표면의 이산화염소(ClO_2)를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 한외여과막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 분리막이 역삼투용 분리막 또는 나노여과막인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 한외여과막이 전량여과(Dead-end type)용 또는 교차흐름여과(Cross-flow type)용인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 한외여과막이 전량여과(Dead-end type)시의 Normalized flux(이산화 염소 노출 후 분리막의 flux/ 이산화 염소 노출 전 분리막의 flux)가 6 이상인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 Normalized flux가 8 이상인, 한외여과막의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 한외여과막이 교차흐름여과(Cross-flow type)시의 제거율(rejection)이 20% 이하인, 한외여과막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리아마이드 분리막을 재활용한 한외여과막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 폴리아마이드 분리막을 특정 pH 조건에서 이산화 염소(ClO_2)를 처리하여, 오염된 폴리아마이드층을 제거함으로써 한외여과막으로 재활용하는 한외여과막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 막 분리 공정은 정수처리, 하-폐수처리, 해수담수화 등 다양한 수처리 분야에 사용되고 있는데, 이때 분리막(membrane)이 공정의 핵심이라고 할 수 있다. 여기서 분리막은 원수와 처리수를 구분하는 제 3의 상(phase)으로 정의 할 수 있으며, 원수 중 순수한 용매는 투과 시키고 용질은 배제 시켜 분리를 수행하게 된다. 이 때, 배제되는 용질들은 분리막 표면에 쌓이게 되어 운전시 성능 감소를 유발시키게 되며, 성능감소를 유발하는 물질들은 크게, i) 난용성 무기물, ii) 용존성 유기물, iii) 입자, iv) 미생물로 구분할 수 있다. 이 때, 원수 속에 미생물은 분리막 표면에 달라붙어 각종 오염물을 영양분 삼아 성장하면서 체외분비물질(EPs, Extracellular polymeric substances)을 분비하면서 생물막(biofilm)을 형성하게 된다.
- [0003] 이러한 체외분비물질은 점착성이 강하여, 분리막 표면에 발생하게 되면 여러 세정 방법에 의해 잘 제거가 되지 않으며, 미생물들의 보호막으로 작용하게 되어 생물막에 의한 막오염을 일으키는 주요 원인으로 지적되어 왔기 때문에, 종래 수처리장에서는 생물막에 의한 막오염 문제를 줄이기 위하여, 염소를 분리막공정 전 단계에 투입하여 미생물들을 살균하여 체외분비물질의 분비에 의한 막오염을 줄였었다.
- [0004] 그러나, 상기 기술에서 사용되는 염소는 미생물의 활성을 줄이는 장점이 있는 반면, 수처리에서 널리 사용되는 폴리아마이드 분리막 손상에 치명적일 작용하게 되며, 이에 수처리장에서는 염소 투과 공정과 분리막 공정 사이에 탈염소 공정을 필히 넣어서 사용해야 하는 문제가 있을 뿐만 아니라, 염소가 원수 중의 유기물과 반응하여 발암물질로 알려진 소독부산물을 생성한다는 문제가 있었다.
- [0005] 이에 폴리아마이드 분리막에 치명적인 염소를 대신하여 이산화 염소 사용하는 기술이 연구되었고, 예를 들어, 한국공개특허 제2014-0031874호에서는 정밀 여과막 또는 한외여과막의 세정에 이산화 염소를 사용하는 것이 개시되었으나, 오염된 폴리아마이드 분리막에 손상을 주지 않으면서도 한외여과막으로 재활용할 수 있는 구체적인 방법에 대해서는 개시되어 있지 않고 있다. 따라서, 이러한 폴리아마이드 분리막을 한외여과막으로 재활용할 수 있는 기술에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0031874호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,
- [0008] 오염된 폴리아마이드 분리막에 이산화 염소를 처리하면서도, 폴리아마이드 분리막에 손상을 주지 않고 한외여과막으로 재활용할 수 있는, 한외여과막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0010] 폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막에 pH 11 이상의 이산화 염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거하는 단계를 포함하는 한외여과막의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 상기 이산화염소의 pH는 12이상일 수 있다.
- [0012] 상기 폴리아마이드 층이 표면에 형성된 분리막은 폴리아마이드(PA)층, 폴리설펜(PS)층, 및 부직포 층을 포함하고, 표면에 폴리아마이드(PA)층이 형성된 3층 이상의 다층막일 수 있다. 또한, 상기 분리막의 폴리아마이드 층은 TMC계 단량체 및 MPD계 단량체의 공중합체를 포함할 수 있고, 상기 폴리아마이드 층 상에 친수성 물질이 추가로 코팅될 수 있으며, 상기 친수성 물질은 폴리비닐 알코올 및 폴리에틸렌 글라이콜 중 어느 하나일 수 있다. 아울러, 상기 폴리아마이드 층은 폴리설펜 층 상에 계면 합성될 수 있다.
- [0013] 상기 이산화염소는 폴리아마이드 분리막에 10분 내지 3시간 동안 처리될 수 있다.
- [0014] 상기 이산화염소의 처리 농도는 10~1,000ppm일 수 있다.
- [0015] 상기 한외여과막의 제조방법에서, 이산화염소 처리 후, 분리막 표면의 이산화염소를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 분리막은 역삼투용 분리막 또는 나노여과막일 수 있다.
- [0017] 상기 한외여과막은 전량여과용 또는 교차흐름여과용일 수 있고, 전량여과시의 Normalized flux가 6 이상이거나 8 이상일 수 있다. 또한, 교차흐름여과용일 때에는 제거율이 20%이하일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 한외여과막의 제조방법을 이용하는 경우, 오염된 폴리아마이드 분리막에 이산화 염소 수용액을 최적의 조건에서 처리함으로써 분리막의 손상이 최소이면서 분리막의 성능 또한 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에서 사용한 분리막의 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에서 사용한 분리막의 pH에 따른 이산화 염소 노출 전후의 normalized flux를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 이산화 염소 노출 전 flux를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 이산화 염소 노출 후 flux를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에서 사용한 분리막의 pH에 따른 이산화 염소 노출 전후의 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에서 사용한 분리막의 pH에 따른 SEM 사진(10,000배율)을 나타낸 사진이다.
- 도 7은 본 발명에서 사용한 분리막의 pH에 따른 SEM 사진(35,000배율)을 나타낸 사진이다.
- 도 8은 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 이산화 염소 노출 전후의 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 XPS 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 SEM 사진(10,000배율)을 나타낸 사진이다.
- 도 11은 본 발명에서 사용한 또 다른 분리막의 pH에 따른 SEM 사진(35,000배율)을 나타낸 사진이다.
- 도 12는 이산화 염소 노출 후 분리막의 교차흐름방식 운전시 실시간 flux 변화를 나타낸 그래프이다.

도 13은 이산화 염소 노출 후 분리막의 교차흐름방식 운전시 실시간 NaCl 제거율 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14은 pH 4의 이산화 염소 노출 전의 시간에 따른 flux를 나타낸 그래프이다.

도 15는 pH 4의 이산화 염소 노출 후의 시간에 따른 flux를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명의 한외여과막의 제조방법은 폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막에 pH 11 이상의 이산화 염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거하는 단계를 포함한다.

본 발명에 있어서, 상기 폴리아마이드(PA) 층이 표면에 형성된 분리막은 원수 중에 염 (또는 이온)을 제거하는 목적으로 사용되는 분리막으로, 분리막 표면에 폴리아마이드 층이 형성된 폴리아마이드 분리막이라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 폴리아마이드(PA) 층, 폴리설폰(PS) 층 및 부직포 층을 포함하고, 표면에 폴리아마이드(PA) 층이 형성된 3층 이상의 다층막을 사용할 수 있다.

상기 3층 이상의 다층막 중 폴리아마이드(PA) 층은, 도 1에서 나타난 바와 같이, trimesoyl chloride (TMC)계 단량체 및 m-phenylenediamine (MPD) 계 단량체의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 폴리아마이드(PA) 층은 폴리설폰 층 상에 계면 합성되어 형성된다. 이렇게 형성된 폴리아마이드(PA) 층은 원수 속의 1가 이온들을 제거할 수 있는 성능을 발휘하게 된다. 이에 기수를 담수로 만드는 공정에 사용되며, 첨가제를 투여하거나 활성층을 치밀하고 두껍게 만들게 되면 해수를 담수화하는 분리막으로 발전하게 된다. 이에, 해수 담수화에 사용되는 대부분의 역삼투 막은 TMC와 MPD 계열의 단량체를 공중합하여 사용한 분리막이다.

또한, 상기 폴리아마이드(PA) 층 상에, 도 1의 (a)에서 나타난 바와 같이, 친수성 물질이 추가로 코팅될 수 있다. 상기 친수성 물질은 OH와 같은 친수성기를 포함하는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌 글라이콜 (Polyethylene glycol) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다

상기 3층 이상의 다층막 중 폴리설폰(PS) 층은, 도 1에서 나타난 바와 같이, 지지층으로 사용되며, 한외여과막 (ultrafiltration) 수준의 분리막으로 기능한다.

상기 3층 이상의 다층막 중 부직포는 당해 업계에서 사용하는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리에스터 (PET), 폴리에틸렌 (PE), 폴리 프로필렌 (PP) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

본 발명의 한외여과막의 제조방법은, 상기와 같이 준비된 폴리아마이드(PA) 분리막에 pH 11 이상의 이산화 염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거할 수 있으며, 바람직하게는 pH 12 이상의 이산화 염소(ClO_2)를 처리하여 폴리아마이드(PA) 막을 제거할 수 있다. 상기 이산화 염소(ClO_2)의 pH가 11보다 낮으면, 폴리아마이드 (PA) 분리막의 제거효과가 불충분하다는 문제가 있으며, pH가 14.8 보다 높으면 처리용액 조제의 어려움과 사용되는 시스템 부식 등의 문제가 있다.

또한, 본 발명의 한외여과막의 제조방법은, 상기와 같이 준비된 폴리아마이드(PA) 분리막에 10분 내지 3시간 간 이산화 염소(ClO_2)를 처리한다. 상기 처리시간이 10분 미만이면 표면의 폴리아마이드 층의 제거가 미진하여 처리에 따른 효과가 미미하고, 3시간을 초과하면 시간 증가에 따른 효과의 이점이 없어진다. 상기 이산화 염소(ClO_2)의 처리에 앞서 분리막을 충분히 수화시킬 수 있으며, 바람직하게는 48시간 이상 수화시킨 후에 이산화 염소(ClO_2)를 처리할 수 있다.

또한, 상기 이산화염소(ClO_2)의 처리시의 처리 농도는 10~1,000ppm 인 것이 바람직하다. 상기 처리농도가 10ppm 미만이면 표면의 폴리아마이드 층의 제거가 미진하여 처리에 따른 효과가 미미하고, 1,000ppm 을 초과하면 농도 증가에 따른 효과의 이점이 없어 진다.

- [0030] 본 발명은 상기와 같이 이산화 염소(ClO_2)를 처리한 후, 분리막 표면에 잔류하는 이산화 염소(ClO_2)를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 이산화염소로 처리되는 분리막은 역삼투용 분리막 또는 나노여과막일 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 이산화염소로 처리되어 제조되는 한외여과막은 전량여과(Dead-end type)용 또는 교차흐름여과(Cross-flow type)용일 수 있다.
- [0033] 상기 한외여과막은 전량여과(Dead-end type)시의 Normalized flux가 6 이상일 수 있으며, 바람직하게는 8 이상일 수 있다. 상기 Normalized flux는 이산화염소 노출 이전 flux를 기준으로 이산화 염소 노출 후 분리막의 flux의 정도를 표현한 값(이산화 염소 노출 후 분리막의 flux/ 이산화 염소 노출 전 분리막의 flux)을 나타내는 값으로서, 6보다 낮은 값을 갖는 경우 한외여과막으로 사용하기에 충분하지 못한 문제가 있다.
- [0034] 또한, 상기 한외여과막은 교차흐름여과(Cross-flow type)시의 NaCl 제거율(rejection)이 20% 이하일 수 있다.
- [0035] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0036] **실시예 -이산화염소로 처리한 분리막**
- [0037] 본 실험은 전량여과(Dead-end type)용 및 교차흐름여과(Cross-flow type)의 2가지 시스템으로 운전한 결과를 살펴 보았으며, 각각 공통적으로 5단계 과정을 거쳤다.
- [0038] (1) 수화 (48시간)
- [0039] (2) 여과 (투과수의 유량이 안정화 될 때까지 운전 후, flux & rejection 측정)
- [0040] (3) 이산화염소에 분리막 노출 (기준: 1hr, 100 ppm)
- [0041] 본 발명의 실험에 있어서, 이산화염소는 standard methods for the examination of water & wastewater 21st edition (저자; Arnold E. "Archie Greenberg)에서 제시한 4500- ClO_2 B를 참고하여 생성시킨 것을 사용하였다.
- [0042] (4) 세정 (Milli-Q 를 사용하여 분리막 표면상의 잔여 이산화염소 제거)
- [0043] (5) 재여과 (투과수의 유량이 안정화 될 때까지 운전 후, flux & rejection 측정)
- [0044] 상기와 같은 과정을 통하여, 아래 표 1과 같이 이산화염소의 pH 값을 달리하여 실험을 하였다.

표 1

	pH 값	분리막
실시예 1	12	A
실시예 2	12	B
실시예 3	11	A
비교예 1	2	A
비교예 2	3	A
비교예 3	4	A
비교예 4	5	A
비교예 5	6	A
비교예 6	8	A
비교예 7	9	A
비교예 8	10	A
비교예 9	4	B
비교예 10	7	B

비교예 11	10	B
비교예 12	7	A
비교예 13	-	A
비교예 14	-	B

[0046] A: NF90 (Dow-FilmTec©, 폴리아마이드 계열의 TFC (Thin-Film Composite) 막

[0047] B: BW30 (Dow-FilmTec©, 폴리아마이드 계열의 TFC (Thin-Film Composite) 막

[0048] 비교예 13 및 15: 이산화염소 처리 없음

[0049] 실험예

[0050] 실험예 1. pH 변화에 따른 Flux 변화 (전량여과)

[0051] 상기 실시예 1 및 3, 그리고 비교예 1 내지 9에서 처리한 분리막에 대하여 이산화 염소 용액에 노출하기 전 후의 순수투과도(flux)를 전량여과(Dead-end type)식으로 측정하였다. 상기 전량여과 운전시, "*Effect of chlorination condition and permeability of chlorine species on the chlorination of a polyamide membrane, Joung-Eun Gu.*"의 amicon 셀 장치를 이용하였으며, 조건은 다음과 같다.

[0052] (1) 압력; 4.0 kgf/cm² (56.9 psi)

[0053] (2) feed; NaCl 0 ppm

[0054] (3) 온도; 25?

[0055] (4) 막 면적; 4.18*10⁻³m²

[0056] (5) 실험 과정 및 소요시간;

[0057] compaction (7hr)

[0058] pure water flux 측정 (1hr 측정)

[0059] ClO₂ 노출 (pH 별 test는 1hr 동안 노출)

[0060] re-compaction (7hr) 및 re-water flux 측정 (1hr 측정)

[0061] 상기에서 측정된 결과를 각각 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

[0062]

	pH 값	normalized flux
실시예 1	12	8.57
실시예 3	11	6.06
비교예 1	2	0.75
비교예 2	3	0.89
비교예 3	4	0.90
비교예 4	5	0.91
비교예 5	6	1.01
비교예 6	8	1.06
비교예 7	9	1.12
비교예 8	10	1.85

[0063] 상기 normalized flux 는 이산화염소 노출 이전 flux를 기준으로 이산화 염소 노출 후 분리막의 flux의 정도로 표현한 값으로 정의된다. 이산화 염소 노출 전-후에 값의 변화가 없을 때에는 1의 값을 가지게 되며, 노출 후 순수 투과도 (flux)가 노출 전 투과도 값보다 작으면 normalized flux가 1보다 낮은 값을 갖게 된다. 표 2 및 도 2에 나타난 Normalized flux변화를 pH 순으로 살펴보면 다음과 같다. 첫째, pH 5 이하의 이산화염소 노출 후

에는 노출 전보다 flux가 오히려 감소하였다. 특히, pH 2의 경우, 이산화염소 노출 후 약 25% 정도의 flux가 감소하였다. 둘째, pH 6 이상에서는 이산화 염소 노출 이후 flux가 조금씩 증가하다가 pH 10 이상의 이산화염소에서 노출 후 flux가 급격히 증가한 것을 볼 수 있었다. 특히, 실시예 3 (pH 11)에서는 노출 후의 flux가 노출 전에 비교하여 6배 이상 증가하였고, 실시예 1 (pH 12)에서는 8배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 또한, 상기 실시예 2 및 비교예 9 내지 11에서 처리한 분리막에 대하여 이산화 염소 용액에 노출하기 전 후의 순수투과도(flux)를 측정하여, 그 결과를 각각 도 3 내지 도 4에 나타내었다.

[0065] 상기 도 1 내지 도 2 에서와 유사하게 pH 12의 이산화염소에 노출한 경우에서 눈에 띄게 flux가 증가한 것을 볼 수 있었다. 이는 분리막 표면의 폴리아마이드 구조가 유사하기 때문에 비슷한 경향이 나온 것으로 보인다.

[0066] 실험예 2. pH 변화에 따른 표면 분석(전량여과)

[0067] 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 13, virgin), 각각 실시예 1 (pH 12) 및 비교예 3 (pH 4), 비교예 12 (pH 7) 및 비교예 8(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대하여, 표면 분석을 위해 동결건조기를 이용하여 분리막을 건조하였다. 이산화 염소 노출 후 flux 측정까지 완료된 각각의 분리막들은 한번 더 milli-Q로 세정 후 동결건조기를 이용하여 24시간 표면을 건조시켰다.

[0068] 또한, 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 14, virgin), 각각 실시예 2 (pH 12) 및 비교예 9 (pH 4), 비교예 10 (pH 7) 및 비교예 11(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대해서도, 동일한 방법으로 건조시켰다.

[0069] 상기 건조된 분리막을 이용하여, 하기와 같이 FT-IR, XPS 및 SEM 분석을 실시하였다.

[0070] 1) FT-IR 분석

[0071] 실험 조건은 다음과 같다.

[0072] (1) 시간; 64s

[0073] (2) 측정 수; 샘플 당 8~10번 측정

[0074] (3) 액세서리; Ge

[0075] (4) Resolution; 8

[0076] (5) Purging time; 24hr 이상, N₂ 사용

[0077] 상기 조건 하에서, FT-IR 스펙트럼 분석을 실시하였다. 먼저, 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 13, virgin), 각각 실시예 1 (pH 12) 및 비교예 3 (pH 4), 비교예 12 (pH 7) 및 비교예 8(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대하여, FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 도 5에서와 같이 나타내었다. 이산화 염소 pH 12에 노출된 분리막의 경우, 폴리설폰 층의 그래프와 거의 흡사하게 나온 것을 볼 수 있었다. 반면, 나머지 pH의 이산화염소에 노출된 경우, 노출되기 전의 순수한 분리막(NF90, virgin) 그래프 모양과 비슷하게 나온 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 pH 12의 이산화염소에 분리막을 노출시키면 3층 구조의 분리막의 표면 층인 폴리아마이드 층이 벗겨지고 그 아래에 있는 폴리설폰 층이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이를 통하여 분리막의 peak들 중, amide I, II 이 이산화염소 노출 전후로 감소된 것으로 확인할 수 있었다.

[0078] 다음으로, 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 14, virgin), 각각 실시예 2 (pH 12) 및 비교예 9 (pH 4), 비교예 10 (pH 7) 및 비교예 11(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대하여, FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 도 8 및 도 9에서와 같이 나타내었다.

[0079] 상기 도 8 및 도 9의 그래프를 살펴보면, pH 12의 이산화염소에 노출한 경우, 폴리설폰 층의 그래프 모양과 유사하게 나타남. 이를 통하여 pH 12의 이산화염소에 노출되면 분리막 표면의 폴리아마이드 층이 유실됨을 알 수 있었다. pH 12를 제외한 pH들의 경우, 비교예 14(virgin) 그래프 부근에서 유사한 모양을 가지고 있음을 볼 수 있었다. 따라서, 실시예 2(BW30) 및 이와 관련된 비교예들의 FT-IR 스펙트럼 결과가, 상기 실시예 1(NF90) 및

이와 관련된 비교예들의 FT-IR 스펙트럼 결과와 유사한 경향이 보이는 것을 알 수 있었다.

2) XPS 분석

분리막 표면 내 원소 조성을 파악하기 위하여, 이산화염소에 노출되기 전과 후의 분리막을 각각 찍어서 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하여, 원소 조성 변화를 확인하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	비교예 13	비교예 3	비교예 12	비교예 8	실시에 1	참고예
	NF90_Virgin (%)	NF90_pH4 (%)	NF90_pH7 (%)	NF90_pH10 (%)	NF90_pH12 (%)	NF90_PS (%)
C ^{1s}	77.78	74.39	74.26	72.18	65.86	83.70
O ^{1s}	10.97	15.78	15.70	17.89	28.92	11.66
N ^{1s}	11.25	9.83	10.04	9.93	3.88	0.28
S ^{2p}	0	0	0	0	1.34	4.34
TOTAL	100	100	100	100	100	100

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 이산화 염소 노출 전 비교예 13(NF90, virgin)을 기준으로 이산화염소의 pH가 증가할수록 탄소 원소는 감소, 산소 원소는 증가, 질소 원소는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 특히 pH 12의 이산화염소에 노출한 경우, 분리막 표면에 황 (S)이 새로 검출된 것을 볼 수 있었다. 이는 폴리아마이드 활성층이 벗겨져서 아래 폴리설폰에서 존재하는 황이 검출된 것으로 보인다.

3) SEM 분석

분리막의 표면 구조를 확인하기 위하여, 이산화염소에 노출되기 전과 후의 분리막을 각각 찍어서 분리막 표면 및 내부 구조 변화를 확인하였다.

먼저, 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 13, virgin), 각각 실시에 1 (pH 12) 및 비교예 3 (pH 4), 비교예 12 (pH 7) 및 비교예 8(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대하여, SEM 분석 사진을 도 6(×10,000배) 및 도 7(×35,000배)에 나타내었다.

도 6 및 도 7에서와 같이, 실시에 1(pH 12)의 경우를 제외하고 거의 유사한 표면 모습을 확인할 수 있었다. 실시에 1(pH 12)의 경우, 나뭇가지 모양의 표면이 사라지고 여러 크기의 pore 들로 가득한 표면을 확인할 수 있었다. 이를 통해 실시에 1의 폴리아마이드 층이 유실되고 바로 아래층에서 폴리아마이드 층을 지지하고 있던 폴리설폰 층이 노출된 것으로 보인다.

다음으로, 이산화염소 처리하지 않은 분리막(비교예 14, virgin), 각각 실시에 2 (pH 12) 및 비교예 9 (pH 4), 비교예 10 (pH 7) 및 비교예 11(pH 10)에서 처리한 분리막 및 폴리설폰층(PS)에 대하여, SEM 분석 사진을 도 10(×10,000배) 및 도 11(×35,000배)에 나타내었다.

도 10 및 도 11에서와 같이, 실시에 2(pH 12)의 이산화염소에 노출된 경우를 제외하고 거의 유사한 표면(폴리아마이드) 모습을 확인할 수 있었다. 실시에 2(pH 12)의 경우, 나뭇가지 모양의 표면이 일부 남겨지고 그 밑으로 여러 크기의 pore 들로 가득한 표면을 확인할 수 있음. 이를 통해 실시에 2(pH 12)의 폴리아마이드 층이 유실되고 바로 아래층에서 폴리아마이드 층을 지지하고 있던 폴리설폰 층이 노출된 것으로 보인다.

실험예 3. 시간 변화에 따른 Flux 변화 (전량여과)

비교예 3 (pH 4)에서 처리한 분리막에 대하여, 시간 별로 이산화 염소 용액에 노출하기 전 후의 순수투과도 (flux)를 전량여과(Dead-end type)식으로 측정하여 도 14 및 도 15에 나타내었다.

도 14 및 도 15의 비교에서 알 수 있듯이, pH가 낮은 경우에는 이산화 염소 노출 전-후 의 순수 투과도에서는

차이가 거의 없는 것으로 보이며, 이를 통하여 낮은 pH에서의 이산화 염소 노출은 분리막의 성능 변화에 거의 변화를 주기 못한다는 것을 알 수 있다.

실험예 4. pH 변화에 따른 Flux 변화 (십자교류여과)

상기 이산화 염소 처리하지 않은 분리막 (비교예 13, virgin), 실시예 1 (pH 12) 및 비교예 3 (pH 4) 및 비교예 8 (pH 10)에서 처리한 분리막에 대하여 이산화 염소 용액에 노출하기 전 후의 순수투과도(flux)를 십자교류여과 (cross-flow type)식으로 측정하였다. 상기 십자교류여과 운전시, "*Journal of applied polymer science* 102 (2006), 5895-5902"의 장치를 이용하였으며, 조건은 다음과 같다.

(1) 압력; 8.6bar (125 psi), * BW30의 경우, 15.5bar (225 psi)

(2) feed; NaCl 2000ppm (50L)

(3) 온도; 25°C ± 0.1°C

(4) 막 면적; $6.49 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

(5) 유량 속도; 1L/min

(6) 실험 과정 및 소요시간;

compaction, flux & rejection 측정 (36hr)

ClO₂ reaction (pH 별은 1hr 동안 노출)

re-compaction, flux & rejection 측정 (48hr)

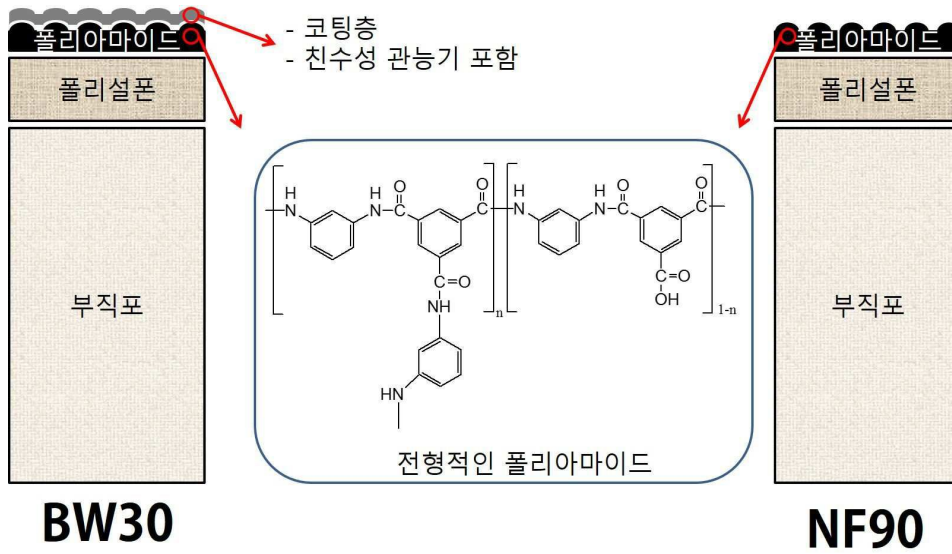
상기에서 측정된 결과를 각각 도 12 및 도 13에 나타내었다.

상기 도 12 및 도 13에서와 같이, 실시예 1(pH 12)이 이산화염소에 노출된 경우, 노출 후 flux 가 급격하게 증가한 것을 볼 수 있다. 반면, 비교예 3 (pH 4)에서는 flux가 조금 상승함을 확인할 수 있었다.

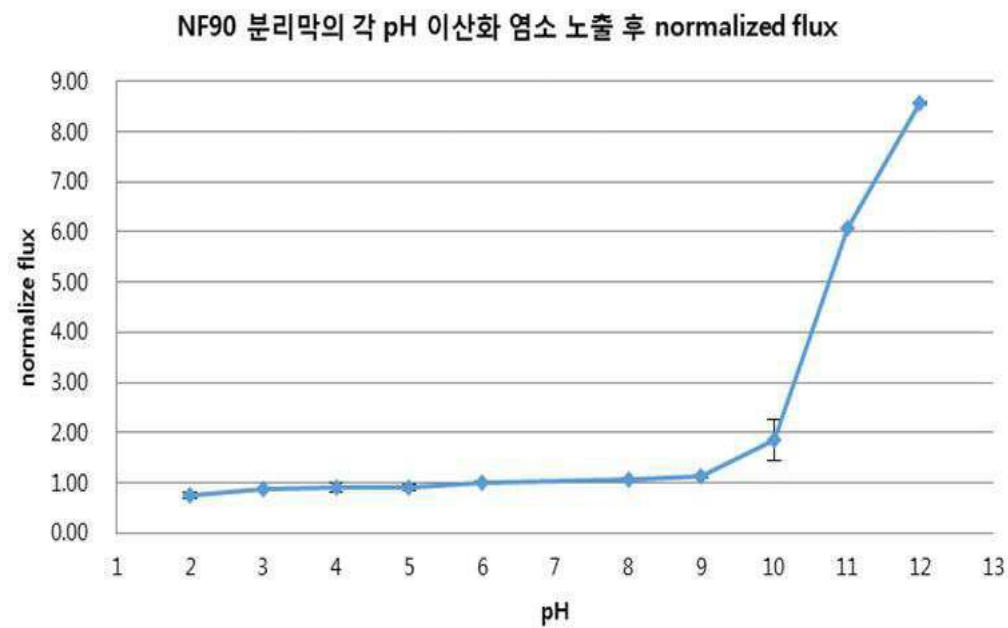
반대로 Rejection에서는 실시예 1(pH 12)의 경우, rejection이 거의 0 으로 떨어진 것을 볼 수 있는데 flux 변화와는 반비례로 보여진다. 이를 통해 pH 12의 이산화염소에 노출될 경우, 분리막의 표면 층에 존재하는 폴리머가 유실되었음을 확인할 수 있었다.

도면

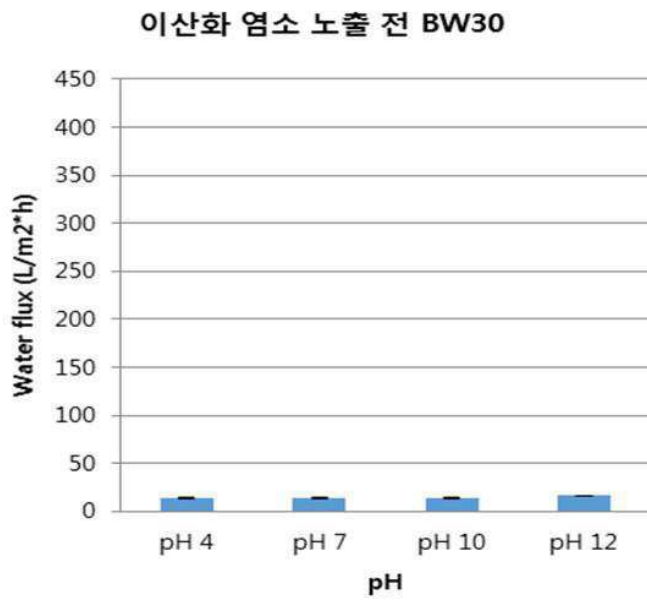
도면1



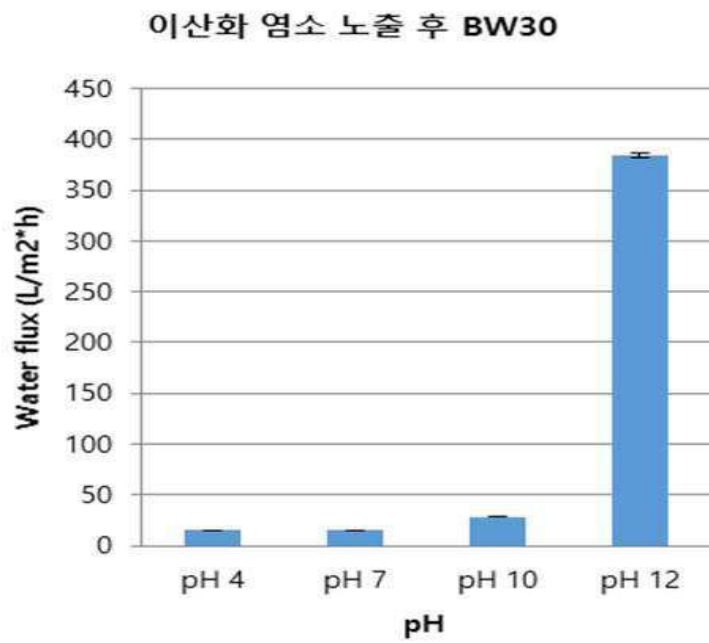
도면2



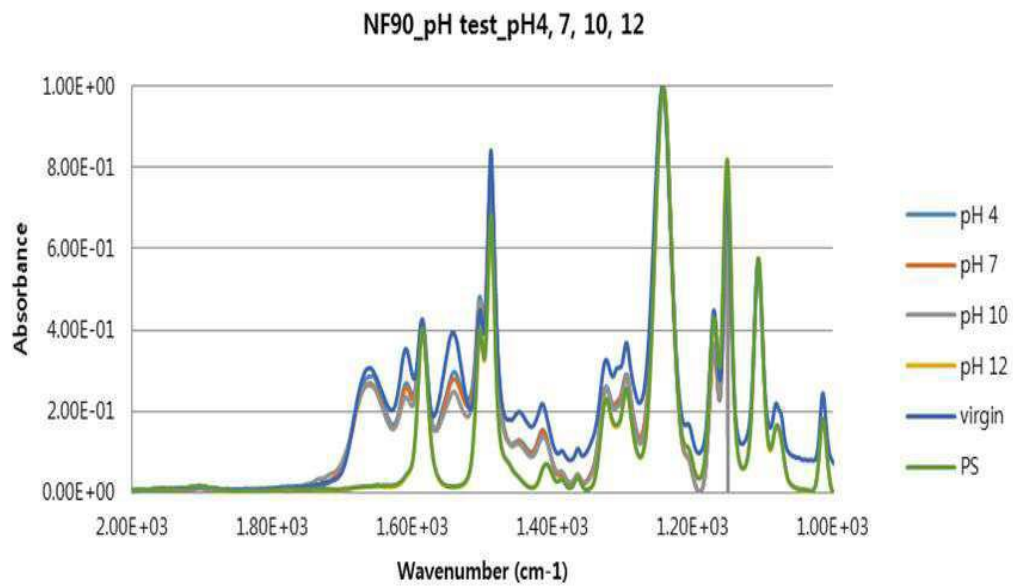
도면3



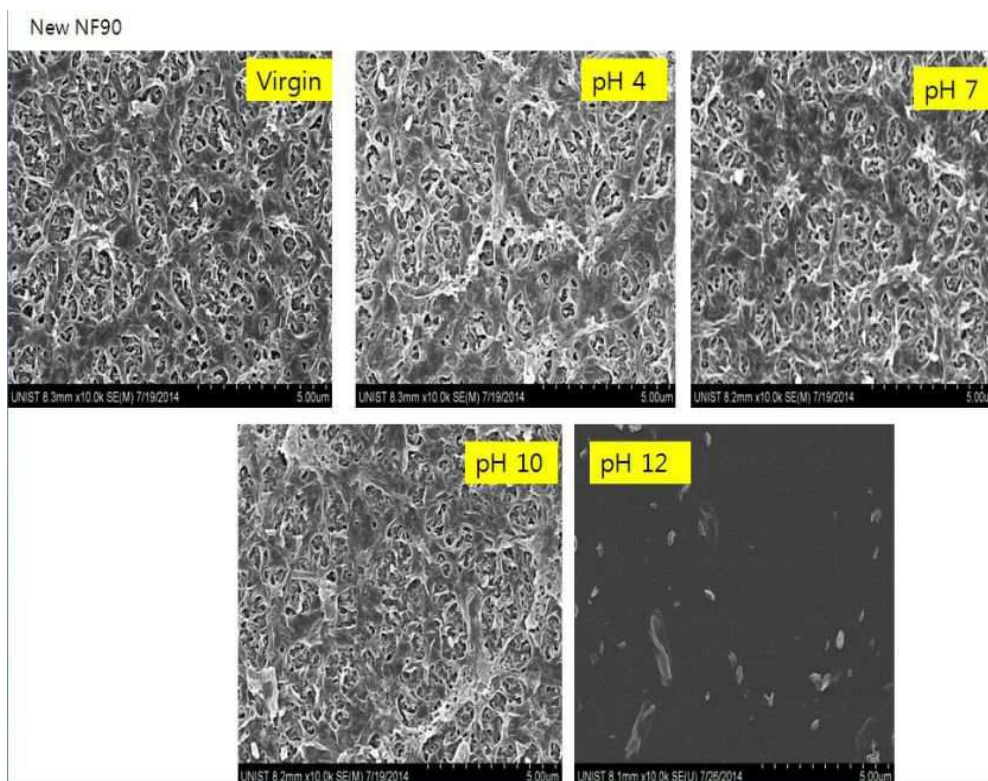
도면4



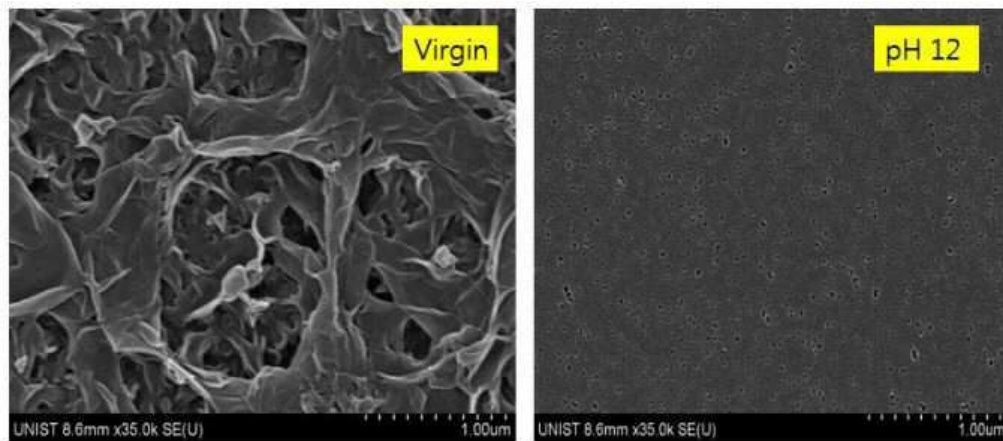
도면5



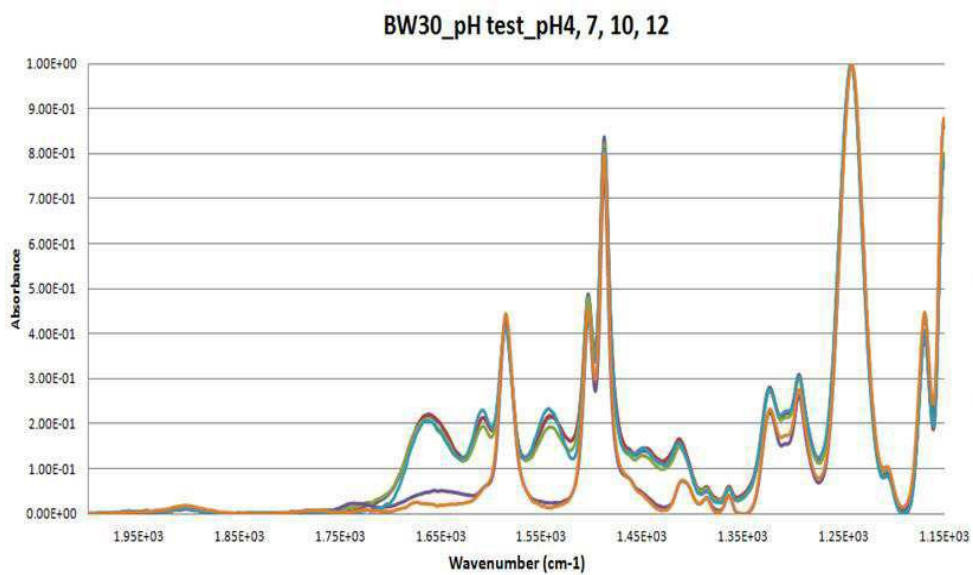
도면6



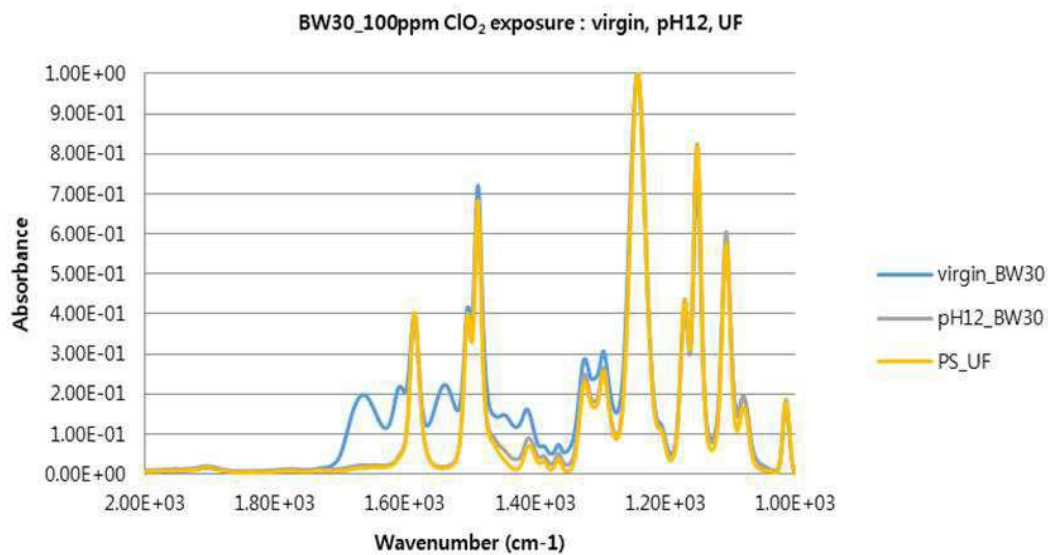
도면7



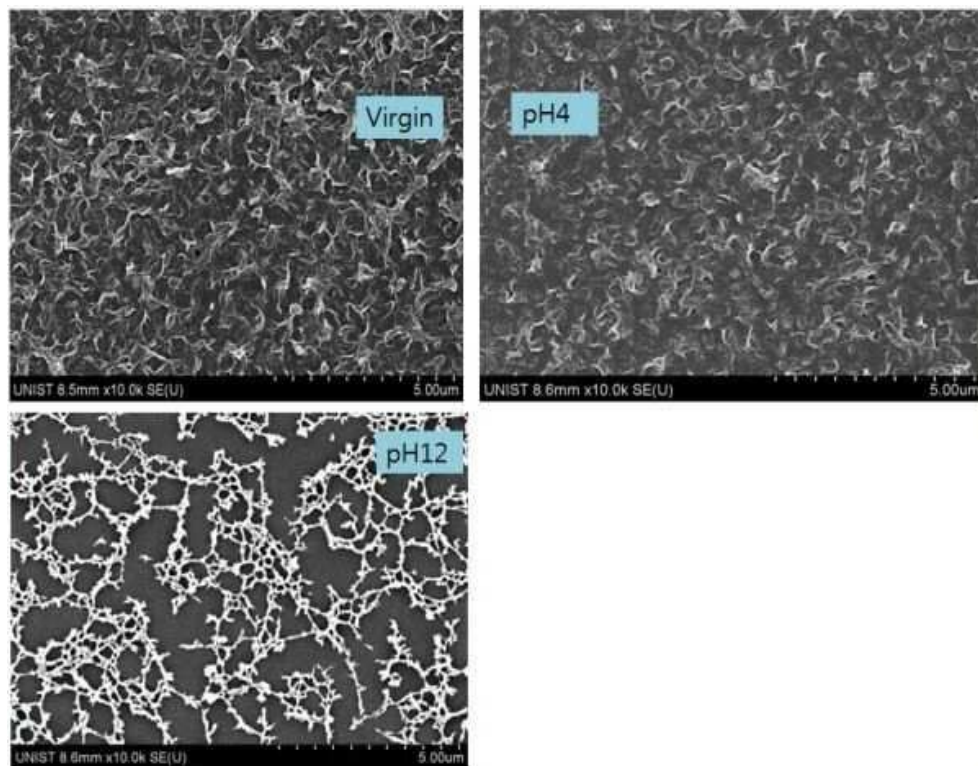
도면8



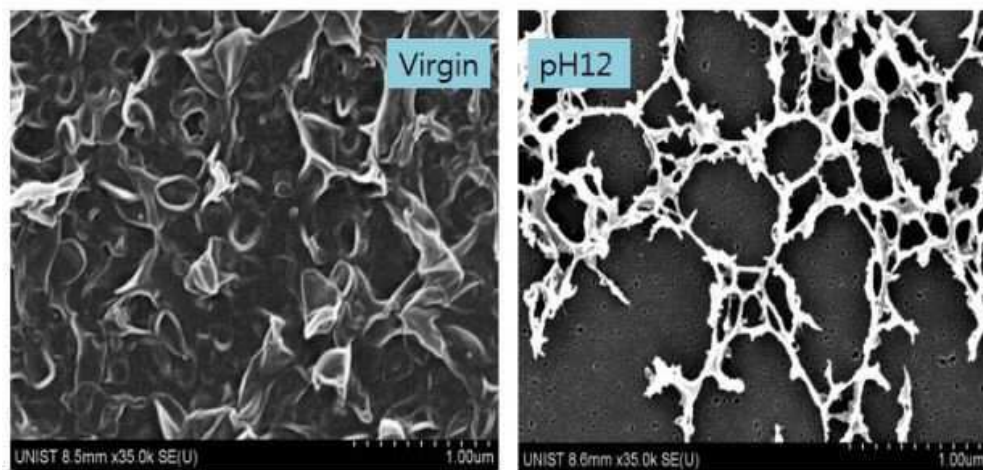
도면9



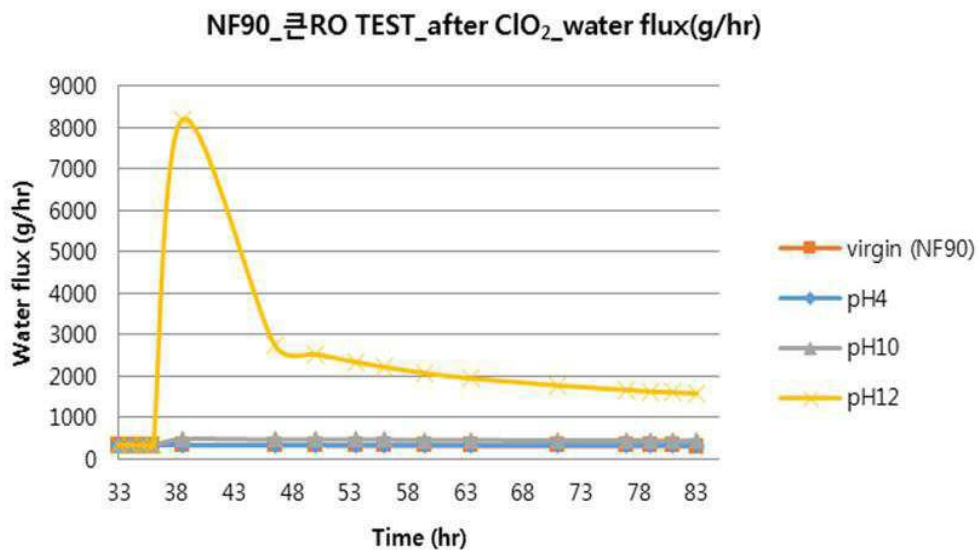
도면10



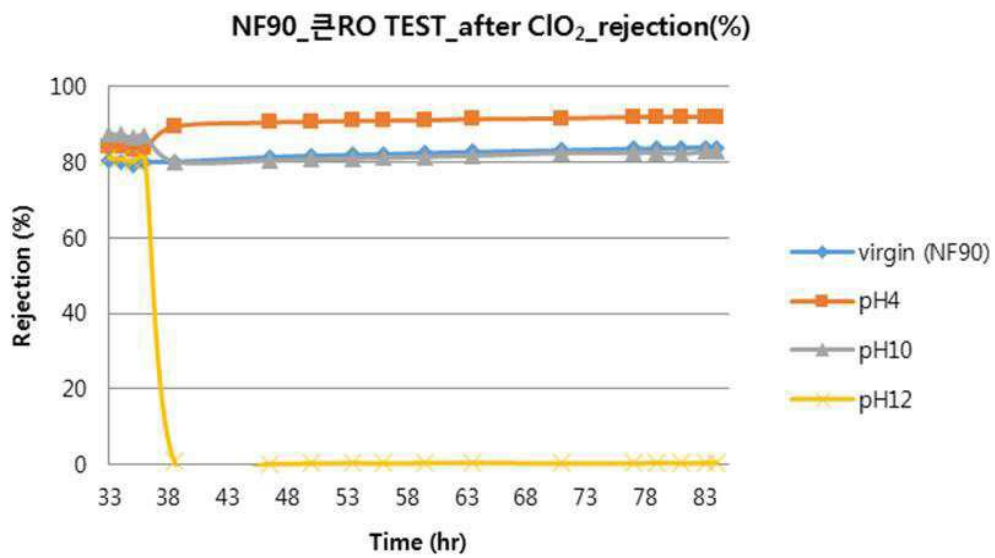
도면11



도면12

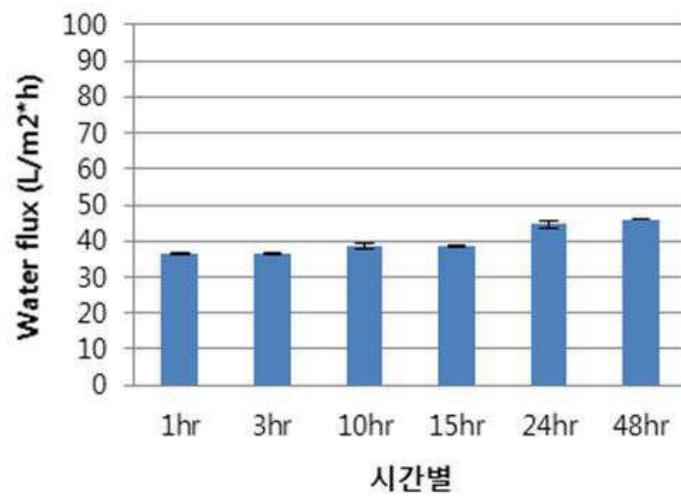


도면13



도면14

이산화 염소 노출 전 (NF90)



도면15

이산화 염소 노출 후 (NF90)

