(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월18일
(11) 등록번호 10-1737092
(24) 등록일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/56 (2013.01)
B01D 67/0006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0023420
(22) 출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 2016년02월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130049627 A*
JP05015750 A*
US20110259817 A1
KR1020140073166 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이용택
경기도 성남시 분당구 양현로 138, 807동 1101호 (이매동, 이매촌진흥아파트)
박희민
경기도 수원시 영통구 반달로 60-2, 103호 (영통동)
(74) 대리인
특허법인 하나

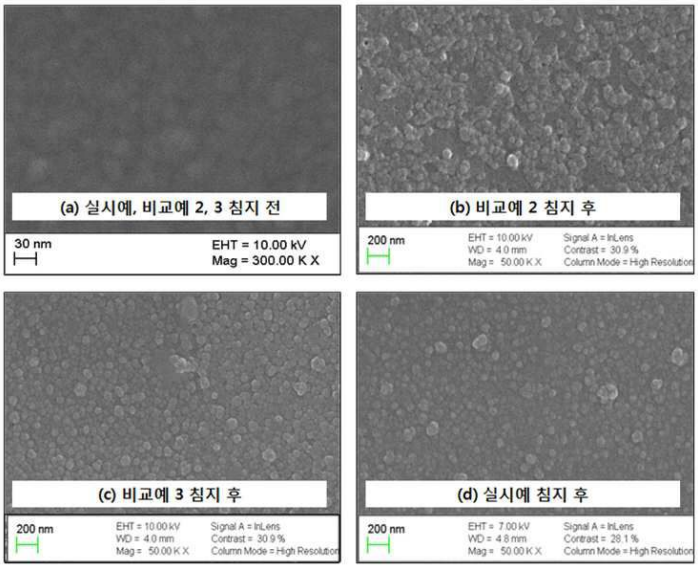
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김정은

(54) 발명의 명칭 **내산성이 우수한 폴리아마이드계 나노분리막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성되며, 트리아진계 화합물에 의해 가교된 구조를 가지는 피페라진계 폴리아마이드 활성층;을 포함하는 폴리아마이드계 나노분리막 및 그 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 2325/22 (2013.01)
B01D 2325/24 (2013.01)
B01D 2325/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050503
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업소재핵심기술개발사업(화학공정소재)
연구과제명 제련공정에서 발생되는 희소금속 및 유가금속 회수용 내산, 내열성 분리막 소재 개발 및 회수공정 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2017.09.30
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 상에 형성되며, 트리아진계 화합물에 의해 가교된 구조를 가지는 피페라진계 폴리아마이드 활성층;을 포함하고,

상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층은 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막:

<수학식 1>

$$m + n = 1$$

<수학식 2>

$$\frac{N}{O} = \frac{(3m + 2n)}{(3m + 4n)}$$

상기 식에서,

N, O는 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층의 전체 중량에 대한 질소와 산소의 중량 백분율이고,

m, n은 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층 중 가교된 부분과 선형 부분의 분율이고, $0.45 \leq m \leq 0.55$이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 폴리에스테르 부직포에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 할로겐화 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 고분자로 캐스팅되어 형성된 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 트리아진계 화합물은 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 및 1,3,5-트리아진으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 트리아진계 화합물은 1,3,5-트리아진인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 1,3,5-트리아진은 멜라민인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노분리막의 수투과도는 15GFD 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막.

청구항 8

(a) 피페라진 및 트리아진계 화합물을 포함하는 아민 수용액을 준비하는 단계;

(b) 다공성 지지체를 상기 아민 수용액에 적용하는 단계; 및

(c) 상기 다공성 지지체를 아민 반응성 화합물을 포함하는 유기 용액에 적용하여 상기 다공성 지지체 상에 상기 트리아진계 화합물에 의해 가교된 구조를 가지는 피페라진계 폴리아마이드 활성층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층은 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법:

<수학식 1>

$$m + n = 1$$

<수학식 2>

$$\frac{N}{O} = \frac{(3m + 2n)}{(3m + 4n)}$$

상기 식에서,

N, O는 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층의 전체 중량에 대한 질소와 산소의 중량 백분율이고,

m, n은 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층 중 가교된 부분과 선형 부분의 분율이고, $0.45 \leq m \leq 0.55$이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 아민 수용액 중 상기 피페라진의 함량은 0.5 내지 10중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아민 수용액 중 상기 트리아진계 화합물의 함량은 0.3 내지 5.0중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 아민 반응성 화합물은 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC), 테레프탈로일클로라이드(TPC) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 유기 용액 중 상기 아민 반응성 화합물의 함량은 0.01 내지 0.5중량%인 것을 특징으로 하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내산성이 우수한 폴리아마이드계 나노분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노분리막은 다공성 지지체 표면에 박막의 활성층을 코팅하여 제조된 복합막으로, 높은 투과도와 높은 제거율을 지니는 분리막으로 알려져 있다.

[0003] 이러한 복합막 구조의 나노분리막은 활성층의 재질에 따라 폴리아마이드계, 폴리비닐알코올계 등으로 구분될 수 있는데, 일반적으로 폴리아마이드계 분리막은 미세 다공성 지지체 상에서 아민 함유 수용액을 다관능성 아실할라이드계 화합물 함유 유기 용액과 계면중합시켜 제조하며, 폴리비닐알코올계 분리막은 미세 다공성 지지체 상에 폴리비닐알코올을 도포하고 가교하여 제조한다.

[0004] 폴리아마이드계 분리막은 다른 종류의 막에 비해 경제성이 있고, 수질 면에서 우수하며, 원수의 수질에 관계없이 폭넓은 범위에 적용할 수 있다. 특히, 폴리아마이드계 분리막은 표면에 존재하는 미반응 모노머로 인하여 발생하는 막 표면의 음전하 특성을 이용한 정전기적 성질을 제어하거나 막 표면의 기공 사이즈를 제어하거나, 막의 소수성도를 제어하는 수단에 의해, 분리막의 제거 효율을 높일 수 있다.

[0005] 한편, 제련 공정의 산 세정 과정에서 다량 방출되는 산 폐수는 구리, 납, 철, 크롬 등의 유가 및 희소금속을 함유하고 있어 이를 효율적이고 경제적으로 회수할 필요가 있다. 다만, 산 폐수 용액에서 유가 및 희소금속을 직접 회수하는 기술이 없어 실제 공정에서는 중화, 응집침전법, 흡착법, 이온교환법 등을 이용하여 산 폐수를 중화시킨 후 폐기하고 있는 실정이다.

[0006] 이러한 공정은 대부분 비용이 많이 발생하고 다량의 폐기물 및 2차 오염을 일으켜 친환경적이지 못한 문제가 있다. 또한, 종래의 폴리아마이드계 분리막을 산 폐수의 처리 공정에 도입하는 경우, 분리막의 활성층이 고농도의 산에 장시간 노출됨에 따라 식각, 파손되어 분리막의 이온 제거율이 현저히 저하되는 문제가 있다.

[0007] 이에 대해, 유가 및 희소금속을 함유한 산 폐수액을 기술적, 경제적으로 재활용할 수 있도록 하는 나노분리막에 대한 수요가 증대하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 내산성이 우수하여 고농도의 산에 장시간 노출되는 경우에도 수투과도 및 이온 제거율이 공정 초기의 수준으로 유지될 수 있는 폴리아마이드계 나노분리막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성되며, 트리아진계 화합물에 의해 가교된 구조를 가지는 피페라진계 폴리아마이드 활성층;을 포함하는 폴리아마이드계 나노분리막을 제공한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리에스테르 부직포에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 할로겐화 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 고분자로 캐스팅되어 형성될 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 트리아진계 화합물은 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 및 1,3,5-트리아진으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 트리아진계 화합물은 1,3,5-트리아진일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 1,3,5-트리아진은 멜라민일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층은 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족할 수 있다.

[0015] <수학식 1>

[0016] $$m + n = 1$$

[0017] <수학식 2>

[0018] $$\frac{N}{O} = \frac{(3m + 2n)}{(3m + 4n)}$$

[0019] 상기 식에서, N, O는 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층의 전체 중량에 대한 질소와 산소의 중량 백분율이고, m, n은 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층 중 가교된 부분과 선형 부분의 분율이고, $0.45 \leq m \leq 0.55$이다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 나노분리막의 수투과도가 15GFD 이상일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 피페라진 및 트리아진계 화합물을 포함하는 아민 수용액을 준비하는 단계; (b) 다공성 지지체를 상기 아민 수용액에 적용하는 단계; 및 (c) 상기 다공성 지지체를 아민 반응성 화합물을 포함하는 유기 용액에 적용하는 단계;를 포함하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법을 제공한다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 아민 수용액 중 상기 피페라진의 함량은 0.5 내지 10중량%일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 아민 수용액 중 상기 트리아진계 화합물의 함량은 0.3 내지 5.0중량%일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 아민 반응성 화합물은 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC), 테레프탈로일클로라이드(TPC) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 용액 중 상기 아민 반응성 화합물의 함량은 0.01 내지 0.5중량%일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폴리아마이드계 나노분리막의 활성층에 일정 량의 트리아진계 화합물을 첨가하여 피페라진과 아민 반응성 단량체의 계면중합에 의해 형성된 공중합체가 일정 수준 이상의 가교된 구조를 가지도록 함으로써, 폴리아마이드계 나노분리막의 내산성, 내열성, 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 활성층에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 비교예에 따른 활성층 표면에 대한 황산 노출 전, 후의 FE-SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 활성층 표면에 대한 황산 노출 전, 후의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나노분리막의 성능 평가 장치를 도식화한 것이다.

도 5 및 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 나노분리막의 황산 용액 노출 기간 별 수투과도 및 이온 제거율 측정 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이

어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 본 발명의 일 측면은 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체 상에 형성되며, 트리아진계 화합물에 의해 가교된 구조를 가지는 피페라진계 폴리아마이드 활성층;을 포함하는 폴리아마이드계 나노분리막을 제공한다.

[0033] 상기 다공성 지지체는 전형적인 미세 다공성 지지체로서, 기공의 크기가 다공성 지지체 상의 박막 형성에 방해가 될 정도로 크지 않으면서도 투과수가 투과하기에 충분한 크기인 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0034] 상기 기공의 크기가 500nm 초과이면 상부에 형성된 박막이 기공 내에 함몰되어 평탄한 시트 구조가 형성될 수 없으므로, 1 내지 500nm의 범위일 수 있다.

[0035] 상기 다공성 지지체는 폴리에스테르 부직포에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 할로겐화 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 고분자로 나이프 캐스팅되어 형성될 수 있다.

[0036] 상기 다공성 지지체의 두께는 25 내지 125㎛, 바람직하게는 40 내지 75㎛일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 폴리아마이드 활성층은 피페라진과 아민 반응성 화합물의 계면중합에 의해 형성된 공중합체로 이루어질 수 있다. 즉, 상기 피페라진과 아민 반응성 화합물은 상기 계면중합에 단량체로 관여할 수 있다.

[0038] 상기 아민 반응성 화합물은 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설포닐할라이드, 및 다관능성 이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 방향족, 다관능성 아실할라이드일 수 있다. 상기 다관능성 아실할라이드는, 예를 들어, 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC), 테레프탈로일클로라이드(TPC) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 트리아진계 화합물은 상기 피페라진과 아민 반응성 화합물의 계면중합에 참여하여 활성층(공중합체)의 구조를 변화시킬 수 있다. 상기 트리아진계 화합물은 상기 피페라진과 아민 반응성 화합물의 계면중합 시 단량체로 직접 참여하는 것은 아니고, 첨가제, 구체적으로, 가교제로 참여하여 공중합체의 선형 부분과 가교된 부분의 분율을 미리 정해진 범위로 조절할 수 있다.

[0040] 이와 같이, 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층은 일정 량의 트리아진계 화합물이 첨가됨에 따라 하기 수학식 1 및 수학식 2를 만족하는 구조를 가질 수 있다.

[0041] <수학식 1>

[0042] $$m + n = 1$$

[0043] <수학식 2>

[0044] $$\frac{N}{O} = \frac{(3m + 2n)}{(3m + 4n)}$$

[0045] 상기 식에서, N, O는 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층의 전체 중량에 대한 질소와 산소의 중량 백분율이고, m, n은 각각 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층 중 가교된 부분과 선형 부분의 분율이고, $0.45 \leq m \leq 0.55$이다.

[0046] 상기 트리아진계 화합물이 첨가된 상기 피페라진계 폴리아마이드 활성층은 하나 이상의 아마이드 결합을 가질 수 있고, 가교된 부분과 펜던트 카르복실기를 가지는 선형 부분으로 구분될 수 있다. 상기 선형 부분에 포함된 카르복실기는 친수성 아마이드기에 비해 물에 더 안정적이고 강력한 수소 결합을 통해 분리막의 투과 성능을 향상시킬 수 있다.

[0047] 상기 가교된 부분 및 선형 부분을 분자식(실험식)으로 나타내면 각각 $C_{18}H_{22}N_3O_3$ 및 $C_{13}H_{12}N_2O_4$이므로, 이들 중 N과 O의 수 또는 비율을 상기 수학식 2의 계수로 설정할 수 있다. 이론적으로 O/N의 비율이 1.0일 때 산소 이온이

질소 이온에 결합된 아마이드 결합을 포함한 완전 가교된 폴리아마이드가 형성될 수 있고, O/N의 비율이 2.0일 때 산소 이온이 카르복실기에 결합된 완전 선형 폴리아마이드가 형성될 수 있다.

[0048] 따라서, O/N의 비율이 약 1.5일 때, 즉, m이 $0.45 \leq m \leq 0.55$의 범위를 만족하여 m과 n의 비율이 약 1 : 1일 때, 선형 구조에 의한 투과 성능과 가교된 구조에 의한 내산성, 내구성을 균형적으로 구현할 수 있다.

[0049] 상기 트리아진계 화합물은 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 및 1,3,5-트리아진으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 1,3,5-트리아진일 수 있으며, 더 바람직하게는 멜라민일 수 있다.

[0050] 상기 멜라민은 분자 내에 트리아진 고리와 공액 결합(conjugated bond)을 가지므로, 상기 공중합체의 선형 부분과 가교된 부분의 분율을 미리 정해진 범위로 조절하여 나노분리막에 필요한 수준의 투과 성능과 내산성을 부여할 수 있다. 이러한 효과는 상기 트리아진계 화합물의 첨가에 따른 활성층의 두께 증가에 기인한 것으로도 이해될 수 있다.

[0051] 상기 나노분리막의 수투과도가 15GFD 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노분리막의 초기 수투과도가 15GFD 이상일 수 있고, 이를 고농도의 산 용액(황산, 15중량%)에 10일 이상 노출시킨 후의 수투과도 또한 15GFD 이상으로 유지될 수 있으므로, 상기 나노분리막의 투과 성능뿐만 아니라 내산성, 내구성이 크게 향상될 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 피페라진 및 트리아진계 화합물을 포함하는 아민 수용액을 준비하는 단계; (b) 다공성 지지체를 상기 아민 수용액에 적용하는 단계; 및 (c) 상기 다공성 지지체를 아민 반응성 화합물을 포함하는 유기 용액에 적용하는 단계;를 포함하는 폴리아마이드계 나노분리막의 제조방법을 제공한다.

[0053] 상기 (a) 단계에서 상기 아민 수용액 중 상기 피페라진의 함량은 0.5 내지 10중량%일 수 있다. 상기 피페라진의 함량이 0.5중량% 미만이면 활성층이 불안정해질 수 있고, 10중량% 초과이면 활성층이 과도하게 후막화되어 수투과도가 현저히 저하될 수 있다.

[0054] 또한, 상기 아민 수용액 중 상기 트리아진계 화합물의 함량은 0.3 내지 5.0중량%일 수 있다. 상기 트리아진계 화합물의 함량이 0.3중량% 미만이면 상기 활성층이 고농도의 산에 장시간 노출됨에 따라 식각, 파손되어 이온 제거율이 현저히 저하될 수 있고, 5.0중량% 초과이면 상기 활성층에 상기 수학식 1, 2를 만족하는 가교된 구조를 부여할 수 없어 분리막의 내산성이 저하될 수 있다. 상기 트리아진계 화합물의 성질, 종류, 작용, 효과 등에 대해서는 전술한 것과 같다.

[0055] 상기 (b) 단계에서 상기 다공성 지지체에 대한 상기 아민 수용액의 적용은 함침, 코팅 등 다양한 방법으로 10초 내지 10분, 바람직하게는 1분 내지 5분 간 이루어질 수 있고, 적용 후 과잉 용액은 롤링, 스폰지, 에어나이프, 또는 그 외 적절한 수단을 이용하여 제거될 수 있다. 상기 다공성 지지체의 성질, 종류, 작용, 효과 등에 대해서는 전술한 것과 같다.

[0056] 상기 (c) 단계에서, 상기 아민 반응성 화합물은 일반적으로 유기 용매에 용해될 수 있고, 상기 유기 용매는, 예를 들어, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 탄소수 8 내지 12의 알칸, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 상기 유기 용액 중 상기 아민 반응성 화합물의 함량은 0.01 내지 0.5중량%일 수 있다. 상기 아민 반응성 화합물의 함량이 0.01중량% 미만이면 상기 피페라진과의 계면중합이 원활히 이루어질 수 없고, 0.5중량% 초과이면 반응 후 과량의 아민 반응성 화합물이 잔류하여 분리막의 안정성이 저하될 수 있고 경제성 측면에서도 불리하다.

[0058] 상기 (c) 단계에서 상기 다공성 지지체에 대한 상기 유기 용액의 적용 또한 함침, 코팅 등 다양한 방법으로 10초 내지 10분, 바람직하게는 30초 내지 5분 간 이루어져 피페라진, 아민 반응성 화합물, 및 트리아진계 화합물의 반응을 유도할 수 있다. 상기 아민 반응성 화합물의 성질, 종류, 작용, 효과 등에 대해서는 전술한 것과 같다.

[0059] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0060] 실시예

[0061] 피페라진 1.0중량%와 멜라민 0.3중량%를 함유한 수용액에 폴리설폰(polysulfone) 지지체를 2분 간 적용하였다. 롤러를 이용하여 지지체의 표면에 존재하는 과다 용액을 제거한 후 트리메조일클로라이드 0.1중량%와 잔량의 n-헥산을 함유한 용액에 1분 간 적용하고, 오븐에서 건조하여 나노분리막을 제조하였다.

[0062] 비교예 1

[0063] 수용액이 멜라민을 함유하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.

[0064] 비교예 2

[0065] 수용액 중 멜라민의 함량을 0.05중량%로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.

[0066] 비교예 3

[0067] 수용액 중 멜라민의 함량을 0.1중량%로 조절한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.

[0068] 실험예 1: 나노분리막의 구조적 특징 1

[0069] XPS 원소 조성 분석을 통해 나노분리막 활성층의 화학적 구조를 분석하였다. 실시예 및 비교예에 따른 나노분리막의 활성층 모두 산소, 질소, 탄소를 포함하며, 그 함량은 각각 O(1s), N(1s), C(1s)의 피크 강도에 기초하여 측정하였다.

[0070] 전술한 것과 같이, 상기 활성층은 하나 이상의 아마이드 결합을 가지는 폴리아마이드 구조로 형성되고, 가교된 부분과 펜던트 카르복실기를 가지는 선형 부분으로 구분될 수 있다. 이 중 가교된 부분과 선형 부분의 분율을 각각 m, n으로, XPS 분석을 통한 질소 원소와 산소 원소의 함량을 각각 N, O로 나타낸 하기 수학식 1 및 2를 통해 m, n을 산출하였다.

[0071] <수학식 1>

[0072] $$m + n = 1$$

[0073] <수학식 2>

[0074] $$\frac{N}{O} = \frac{(3m + 2n)}{(3m + 4n)}$$

[0075] 상기 XPS 원소 조성 분석 결과 및 그에 따라 산출된 m, n을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0076]

구분	C (%)	O (%)	N (%)	O/N	N/O	m	n
실시예	71.9	16.5	11.6	1.42	0.7	0.472	0.528
비교예 2	71.4	15.7	12.8	1.23	0.82	0.694	0.306
비교예 3	72.4	16.3	11.3	1.45	0.69	0.449	0.551
이론값 1 (완전가교)	75.0	12.5	12.5	1.0	1.0	1	0
이론값 2 (완전선형)	71.4	19.1	9.5	2.0	0.5	0	1

[0077] 이론적으로 O/N이 1.0일 때 산소 이온이 질소 이온에 결합된 아마이드 결합을 함유한 완전 가교된 활성층이 형성되고, 2.0일 때 산소 이온이 카르복실기에 결합된 완전 선형 활성층이 형성된다.

[0078] 상기 표 1을 참고하면, 비교예 2의 나노분리막은 O/N이 1.23으로 완전 가교된 구조를 가지는 나노분리막으로 볼 수 있고, 비교예 3의 나노분리막은 비교예 2에 비해 O/N이 크고 m이 작으므로 선형 구조를 가지는 나노분리막으로 볼 수 있다. 가교된 부분과 선형 부분의 비율이 약 1 : 1인 나노분리막을 이상적인 것으로 가정하면, 실시예의 나노분리막은 m과 n의 비율이 약 1 : 1.1로 그에 가장 가까운 것으로 분석된다.

[0079] 또한, FT-IR 분석을 통해 나노분리막 활성층의 구조를 분석하였고, 그 결과를 하기 표 2와 도 1에 나타내었다.

표 2

[0080]

파수 (cm^{-1})	작용기
955	C-H
1,529	C=N (멜라민)
1,547	-CO-NH-
1,630~1,640	N-H (1차 아민)
3,400	-OH
3,600	N-H (멜라민)

[0081] 상기 표 2와 도 1을 참고하면, 3,600cm^{-1}과 1,529cm^{-1}에서 멜라민의 N-H, C=N 결합을 확인할 수 있고, 1,547, 1,630~1,640cm^{-1}에서 CO-NH, 즉, 아마이드 결합 구조를 확인할 수 있다. 450~2,000cm^{-1}의 범위에서 나타난 동일한 패턴의 피크는 전형적인 폴리술폰 피크를 나타낸다.

[0082] 실시예와 비교예 1의 결과를 비교해보면, 1,630~1,640cm^{-1}에서 피페라진의 1차 아민 피크가 감소하였고, 이는 멜라민에 의해 트리메조일클로라이드가 피페라진의 아민 뿐만 아니라 멜라민의 아민과도 반응하여 피페라진/트리메조일클로라이드의 계면중합으로 형성되는 N-H 결합이 감소했기 때문인 것으로 분석된다.

[0083] 실험예 2: 나노분리막의 구조적 특징 2

[0084] 나노분리막의 15중량% 황산 노출 전, 후의 표면 변화를 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 수행하였다. 도 2는 비교예 1의 나노분리막의 황산 노출 전, 후 표면에 대한 FE-SEM 이미지이고, 도 3은 실시예, 비교예 2, 3의 나노분리막의 황산 노출 전, 후 표면에 대한 FE-SEM 이미지이다.

[0085] 먼저, 도 2를 참고하면, 황산 노출 전 계면중합에 의해 형성된 활성층이 폴리설폰 지지체를 덮고 있는 반면에(도 2(a)), 15중량% 황산에 10일 이상 적용한 나노분리막은 폴리아마이드 활성층이 황산에 의해 식각되어 폴리설폰 기공이 확연하게 드러남을 확인할 수 있다(도 2(b)).

[0086] 한편, 도 3을 참고하면, 멜라민을 첨가한 경우 분리막 표면에 돌기(nodular) 구조의 멜라민 층이 형성되고, 분리막을 10일 이상 황산에 적용하더라도 멜라민 층이 식각되지 않고 그대로 남아있어 멜라민이 분리막의 내산성을 향상시켰음을 알 수 있다. 특히, 멜라민의 함량이 상대적으로 많은 실시예의 나노분리막의 경우 멜라민이 분리막 표면에 균일하게 도포되었고, 그에 따른 내산성 향상 효과 또한 가장 우수할 것으로 예상된다.

[0087] 이러한 현상은 돌기 구조의 멜라민 층이 폴리아마이드 활성층을 덮어 분리막이 두꺼워짐에 따라 활성층의 식각이 저해된 데 기인한 것으로도 이해될 수 있다.

[0088] 실험예 3: 나노분리막의 성능

[0089] 도 4는 나노분리막의 성능 평가 장치를 도식화한 것이다. 상기 실시예 및 비교예에 따른 나노분리막을 평판 셀에 장착시켜 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 투과 성능을 평가하였다. 그 외 평가 조건은 하기 표 3과 같다.

표 3

[0090]

구분	평가 조건
공급 용액	NaCl 용액 (2,000ppm) $MgSO_4$ 용액 (2,000ppm)
유효 투과 면적 (cm^2)	27.01
공급 온도 (℃)	25
압력 (psi)	75
시간 (분)	30

[0091] 나노분리막의 수투과도(Water Flux, GFD)는 투과수를 비커에 받아 무게를 측정한 후 하기 수학식 3을 이용하여 계산하였고, 이온 제거율(Rejection, %)은 전도도 측정기를 사용하여 투과수와 공급수의 전기 전도도를 측정한 후 하기 수학식 4를 이용하여 계산하였다.

[0092] <수학식 3>

$$\text{Water Flux} = \frac{\text{permeate volume (gallon)}}{\text{area (ft}^2\text{)} * \text{time (day)}}, \text{ (GFD)}$$

[0093]

[0094] <수학식 4>

$$\text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}}\right) * 100, \text{ (\%)}$$

[0095]

[0096] 상기 실시예 및 비교예에 따른 나노분리막의 초기 성능 평가를 진행하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0097]

구분	실시예	비교예 1	비교예 2	비교예 3
NaCl 용액 (2,000ppm)				
수투과도 (GFD)	17.8	16.5	11.4	16.0
제거율 (%)	24.7	48.9	15.8	29.5
$MgSO_4$ 용액 (2,000ppm)				
수투과도 (GFD)	16.7	14.6	15.0	14.6
제거율 (%)	95.5	92.5	96.1	98.1

[0098] 상기 표 4를 참고하면, 멜라민을 첨가한 실시예, 비교예 2, 3의 나노분리막의 초기 수투과도와 제거율은 유사하였다.

[0099] 다만, 나노분리막의 내산성을 평가하기 위해 15중량% 황산 용액에 나노분리막을 적용시켜 적용 기간 별 수투과도와 제거율을 측정하였고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0100] 도 5를 참고하면, 실시예, 비교예 2, 3의 수투과도 및 제거율이 비교예 1에 비해 높게 측정되어 멜라민을 첨가한 경우 내산성이 상대적으로 향상되었다. 특히, 0.3중량%의 멜라민이 첨가된 실시예의 나노분리막은 10일 경과 후에도 2가 이온 제거율과 수투과도가 각각 96%, 17GFD 이상으로 나타나 비교예 2, 3에 비해 내산성이 우수하였다.

[0101] 도 6을 참고하면, 6일 경과 전에는 실시예의 나노분리막이 비교예 1에 비해 1가 이온 제거율이 낮았으나, 이후 비교예 1의 1가 이온 제거율이 급격히 감소한 반면에 실시예는 그 수준을 일정하게 유지함에 따라 7일 경과 후에는 실시예의 1가 이온 제거율이 더 높았다. 또한, 실시예의 수투과도는 전 기간 동안 비교예 1에 비해 높게 측정되어 실시예 1의 내산성이 상대적으로 우수한 것으로 분석된다.

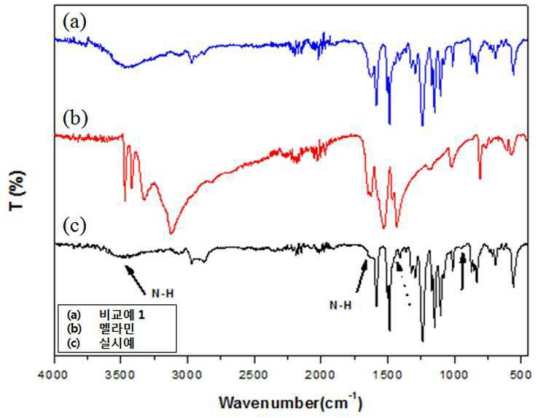
[0102] 또한, 실시예에 따른 나노분리막이 약 75psi(약 5bar)의 저압 조건에서도 우수한 투과 성능을 구현한 것으로 나타나, 추후 유가 및 희소금속의 회수율을 향상시키기 위한 시스템 설계에도 유용하게 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0103] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

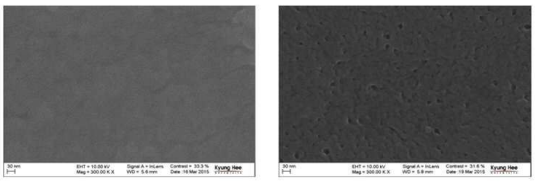
[0104] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1

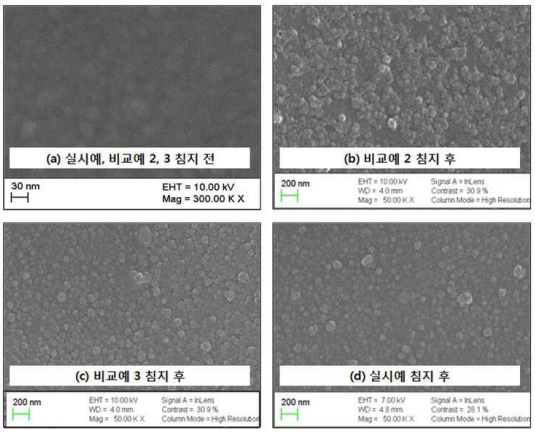


도면2

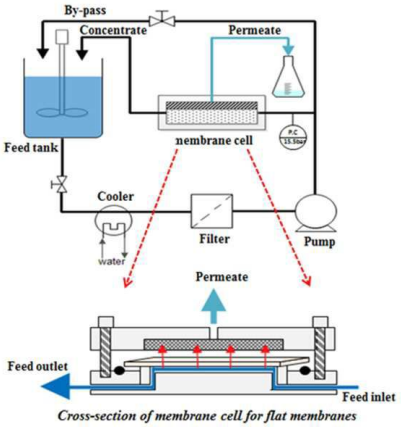


(a) (b)

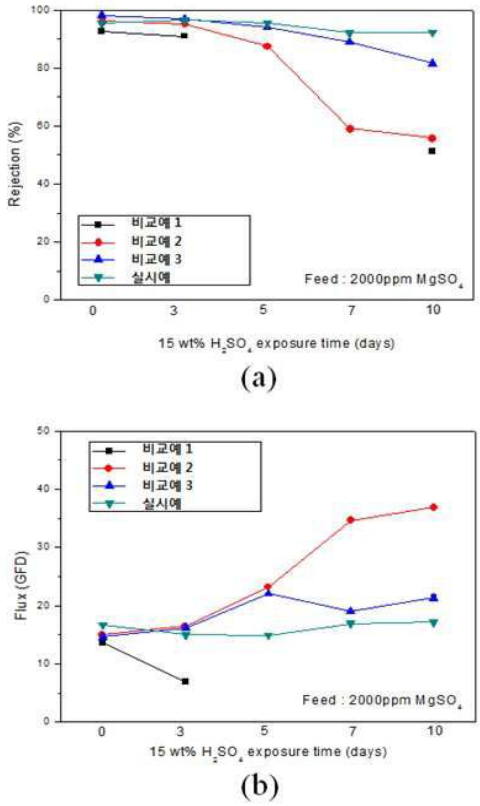
도면3



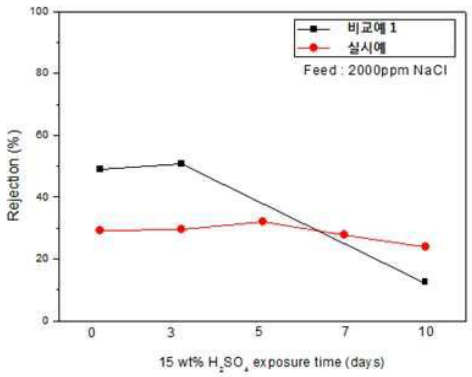
도면4


By-pass
Concentrate
Permeate
Feed tank
nembrane cell
Cooler
Filter
Pump
water
Permeate
Feed outlet
Feed inlet
Cross-section of membrane cell for flat membranes

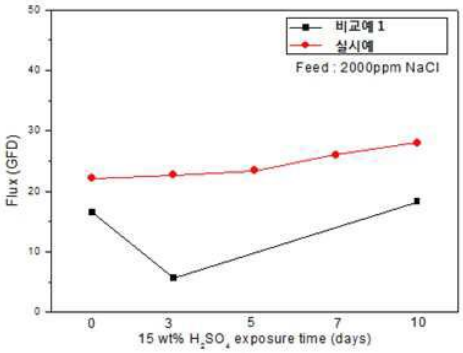
도면5


Rejection (%)
비교예 1
비교예 2
비교예 3
실시예
Feed : 2000ppm MgSO4
15 wt% H2SO4 exposure time (days)
(a)
Flux (GFD)
비교예 1
비교예 2
비교예 3
실시예
Feed : 2000ppm MgSO4
15 wt% H2SO4 exposure time (days)
(b)

도면6


비교예 1
실시예
Feed : 2000ppm NaCl
Rejection (%)
100
80
60
40
20
0
0
3
5
7
10
15 wt% H_2SO_4 exposure time (days)

(a)


비교예 1
실시예
Feed : 2000ppm NaCl
Flux (GFD)
50
40
30
20
10
0
0
3
5
7
10
15 wt% H_2SO_4 exposure time (days)

(b)