



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2013-0138137

(43) 공개일자

2013년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-0065379

(22) 출원일자

2013년06월07일

심사청구일자

2013년06월07일

(30) 우선권주장

1020120061812

2012년06월08일

대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이영주

대전광역시 유성구 문지동 104-1번지 LG화학기술

연구원 내

유종성

충청남도 연기군 조치원읍 서창리 고려대 세종캠

퍼스 과학기술대학 328B 에너지소재연구실

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

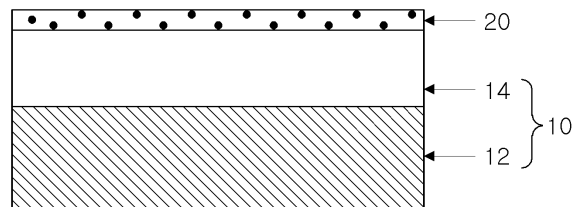
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 고투과 유량 역삼투막 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에 형성되고, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층을 포함하는 역삼투막, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김재홍

대전광역시 유성구 문지동 104-1번지 LG화학기술연
구원 내

신정규

대전광역시 유성구 문지동 104-1번지 LG화학기술연
구원 내

김윤경

충청남도 연기군 조치원읍 서창리 고려대 세종캠퍼
스 과학기술대학 328B 에너지소재연구실

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체 상에 형성되고, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층을 포함하는 역삼투막.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화합물은 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 실란계 화합물인 역삼투막.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 표면 처리된 제올라이트는 아미노기를 갖는 화합물로 표면 처리된 제올라이트이며, 상기 아미노기가 폴리아미드 활성층과 화학적 결합을 형성하는 역삼투막.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제올라이트는 MFI(Zeolite Socony Mobil-five)형, LTA(Zeolite A)형, 또는 FAU(Faujasite)형 구조인 역삼투막.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 표면 처리된 제올라이트의 최대입경과 최소입경의 차이가 10 내지 200nm인 역삼투막.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 표면 처리된 제올라이트의 평균입경이 50 내지 200nm인 역삼투막.

청구항 7

다공성 지지체를 형성하는 단계; 및

상기 다공성 지지체 상에, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 다관능성 아민 용액 및 다관능성 산할로겐 화합물 용액을 계면 중합시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 역삼투막 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 표면 처리된 제올라이트는 다관능성 아민 용액 100 중량%에 대하여 0.001 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것인 역삼투막 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 고투과 유량 역삼투막 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 분리막은 공정에 따라 정밀여과막(Micro filtration; MF), 한외여과막(Ultra filtration; UF), 나노여과막(Nano filtration; NF) 및 역삼투막(Reverse osmosis; RO) 등으로 분류된다. 한편, 상기 역삼투 분리막은 일종의 반투과막으로, 염들이 녹아있는 수용액의 한쪽 방향에서 가압을 할 경우, 용액과 용질의 분리가 일정 방향으로 일어난다는 원리를 이용하여, 기수나 해수 등의 염분을 제거함으로써, 많은 양의 산업용수, 농업용수, 가정용수 등을 비교적 저염도의 물로 담수화하는데 사용되어 왔다.

[0003] 보다 구체적으로, 상기 역삼투 분리막을 이용한 반염수 탈염공정 및 해수 담수화 공정은, 염분이나 이온 등이 녹아있는 수용액을 가압하여 역삼투 분리막을 통과시킬 때, 수용액 중 염분이나 이온 등은 막을 통과하지 못하여 걸러지고 정제된 물은 막을 통과하는 과정을 말한다. 이때, 가해지는 압력은 수용액이 가지는 삼투압 이상이어야 하므로, 수용액의 염도가 높을수록 삼투압이 커지고 결과적으로 공급수에 가해져야 하는 상기 압력은 더 높아지므로, 보다 많은 에너지가 소모된다.

[0004] 따라서, 다량의 염을 함유하고 있는 기수나 해수 등을 담수화하기 위한 역삼투 분리막이 구비해야 할 조건으로서, 염제거 능력이 뛰어날 뿐만 아니라, 비교적 낮은 압력에서도 다량의 정수가 막을 통과할 수 있는 특성, 즉 고투과 유량의 특성이 있어야만 한다.

[0005] 한국 등록특허 제0477590호(2000.10.05 공개)는 『고유량 역삼투막 제조방법』에 관한 것으로, 1종 또는 2종 이상의 수용성 다관능성 아민 수용액을 지지층상에 피복하고 잉여의 용액을 제거한 후 다관능성 아실 할라이드 등의 아민 반응성 화합물과 포스포닐 알킬클로라이드가 함께 용해되어 있는 유기용매로 상기 지지층을 접촉시켜 지지층의 표면에서 계면중합이 일어나게 하여 형성된 막을 염기성 수용액으로 수세하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고유량 역삼투막 제조방법을 개시하고 있다. 상기 종래기술은 폴리아미드 활성층을 형성하는 계면 중합 반응시 포스포닐 알킬클로라이드가 첨가되는 것으로서, 상기 포스포닐 알킬클로라이드는 계면중합 반응에 참여하여 유동성 및 일체성을 크게 가지면서 미세 표면 구조를 조밀하게 하는 역할을 한다. 그러나, 상기 종래 기술은 투과유량을 높인다는 장점은 있지만, 염제거율이 일정 수준으로 유지되지 못하고 편차가 심하다는 문제점이 있었다.

[0006] 한편, 한국 공개특허공보 제1996-0013437호(1996.05.22 공개)는 『항균성이 부여된 역삼투 모듈하우징의 제조방법』에 관한 것으로, 폴리에스테르 부직포 위에 적층시킨 다공성 지지체와 그 표면에 다관능성 아민 용액과 다관능성 할로젠화물 용액을 계면중합시켜 얻은 가교 폴리아미드계 초박막(ultrathin film)이 활성층이 되는 복합 반투과막을 나권형으로 감은 모듈엘레먼트를, 폴리프로필렌 수지와 제올라이트에 은과 구리를 흡착시킨 화합물을 혼련하여 제작한 모듈하우징에 조립하여 세균제거능력을 향상시킨 항균성이 우수한 역삼투 모듈하우징을 개시하고 있다. 그러나, 이는 제올라이트를 포함하는 모듈하우징에, 복합 반투과막을 나권형으로 감아 형성한 모듈엘레먼트를 조립한 것으로서, 항균성을 향상시키기 위한 것일 뿐 폴리아미드계 활성층의 투과 유량 및 염제거율의 향상과는 아무런 관련이 없다. 뿐만 아니라, 구조가 복잡하여 다양한 분야에 적용하는 데 한계점이 있었다.

[0007] 따라서, 보다 효과적으로 역삼투막의 투과 유량 및 염제거율의 성능을 향상시키고자, 본 발명의 출원인은 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 발명하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제0477590호

(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제1996-0013437호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 투과 유량 및 염제거율이 향상된 역삼투막의 제조방법 및 이를 이용한 역삼투막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에 형성되고, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층을 포함하는 역삼투막을 제공한다.

[0011] 상기 화합물은 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 실란계 화합물일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 표면 처리된 제올라이트는 아미노기를 갖는 화합물로 표면 처리된 제올라이트이며, 상기 아미노기가 폴리아미드 활성층과 화학적 결합을 형성할 수 있다.

[0013] 상기 제올라이트는 MFI(Zeolite Socony Mobil-five)형, LTA(Zeolite A)형, 또는 FAU(Faujasite)형 구조일 수 있다.

[0014] 상기 표면 처리된 제올라이트의 최대입경과 최소입경의 차이가 10 내지 200 nm일 수 있다.

[0015] 상기 표면 처리된 제올라이트의 평균입경이 50 내지 200 nm일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 다공성 지지체를 형성하는 단계 및 상기 다공성 지지체 상에 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 다관능성 아민 용액 및 다관능성 산할로겐 화합물 용액을 계면중합시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함하는 역삼투막 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 표면 처리된 제올라이트는 다관능성 아민 용액 100 중량%에 대하여 0.001 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층으로 인해, 염제거율은 일정 수준 이상으로 유지되면서 투과 유량이 향상된 역삼투막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일구현 예로서, 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층을 포함하는 역삼투막에 관한 것이다.

도 2는 본 발명의 제조예 5에 따라 제조된 표면처리된 제올라이트(IV)를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 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. 도면에서 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.
- [0021] 도 1에는 본 발명의 역삼투막의 일 구현예가 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 역삼투막은 다공성 지지체(10) 및 상기 다공성 지지체(10) 상에 형성되고, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 폴리아미드 활성층(20)을 포함한다.
- [0022] 상기 다공성 지지체(10)는 부직포(12) 상에 고분자 재료층(14)이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 부직포 재료로는, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 미공질 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 에테르, 폴리 분화 비닐리덴 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리스폰, 폴리에테르설폰, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴 플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 다공성 지지체(10)의 두께는 100 내지 200 μm 일 수 있고, 120 내지 170 μm 일 수 있으며, 또한, 140 내지 150 μm 일 수 있다. 이는 다공성 지지체(10)의 두께가 100 μm 보다 얇아지면 수처리 역삼투막 운전시 가해지는 압력을 견딜 수 없기 때문에 역삼투막이 손상될 가능성이 높고, 200 μm 보다 두꺼워지면 표면 거칠기가 커질 가능성이 있으며, 또한, 물이 빠져나올 때, 물이 빠져나오는 통로(pathway)가 길어진다는 점에서 분리막의 성능이 저하될 가능성이 높기 때문이다.
- [0025] 또한, 상기 다공성 지지체(10)는 미세 다공성 구조를 가지는 것으로, 물이 충분히 투과할 수 있는 공경을 가지며, 폴리아미드 활성층 형성을 위한 지지체로서 역할을 할 수 있는 것이면 특별한 제한 없이 사용되는데, 상기 다공성 지지체(10)의 공경은 1 내지 500nm이거나, 바람직하게는, 10 내지 70 nm일 수 있다. 다공성 지지체(10)의 공경 크기가 상기 수치 범위를 벗어나는 경우에는, 폴리아미드 활성층(20)이 다공성 지지체(10)의 공경 사이로 스며들어 원활한 막 형성이 어렵거나, 투과유량이 저하될 수 있기 때문이다. 이때, 공경(Pore size)이란, 구멍의 크기를 의미한다.
- [0026] 한편, 상기 폴리아미드 활성층(20)은 상기 다공성 지지체(10) 상에 형성되며, 염을 배제하는 기능을 수행하는 것으로, 본 발명에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층(20)은 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.
- [0027] 이때, 상기 제올라이트로는 천연의 것을 사용하거나, 합성된 것을 사용할 수 있다. 다만, 상기 제올라이트의 입자의 크기 및 입자의 모양의 균일성을 고려했을 때, 합성 제올라이트가 보다 바람직할 수 있다. 또한, 제올라이트를 합성하는 방법으로는 특별한 제한 없이, 공지 기술을 이용할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 수열 합성법을 이용하여 제올라이트를 합성할 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 제올라이트를 구성하는 기본적인 단위는 TO_4 이고, 이때, 상기 T는, 이에 한정되는 것은 아니나, 규

소 원소(Si), 알루미늄(Aluminium) 및 티타늄(Titanium)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0029] 한편, 본 발명은 상기와 같은 제올라이트를 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리하여 사용하는 것을 그 특징으로 한다.

[0030] 상기와 같이, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트는 수용액 상에 분산도가 높기 때문에, 상기와 같은 작용기로 표면처리된 제올라이트를 사용할 경우, 폴리아미드 활성층(20) 내에 제올라이트가 균일하게 포함될 수 있다.

[0031] 한편, 상기 아미노기는 치환 또는 비치환된 아미노기일 수 있으며, 예를 들면, 비치환 아미노기, 아미노 알킬기, 알킬 아미노기, 아미노 알킬렌기, 또는 알킬렌 아미노기일 수 있다. 또한, 상기 글리시딜기는 치환 또는 비치환된 글리시딜기일 수 있다.

[0032] 특히, 아미노기로 표면 처리된 제올라이트를 사용할 경우, 상기 제올라이트 표면의 아미노기는 폴리아미드 활성층(20)을 형성하는 계면 중합 반응에 참여한다. 즉, 제올라이트 표면의 아미노기가 다관능성 산할로젠 화합물과 반응하여, 제올라이트 표면의 아미노기는 폴리아미드 활성층(20)과 화학적 결합을 이루게 된다. 그 결과, 폴리아미드 활성층(20)과 제올라이트의 부착력이 보다 우수하고, 상기 제올라이트가 폴리아미드 활성층(20)에 결합을 유발하지 않으며, 폴리아미드 활성층(20) 내에 제올라이트가 균일하게 포함될 수 있다.

[0033] 한편, 본 발명에 있어서 상기 제올라이트의 표면 처리는, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기와 제올라이트 표면의 작용기 사이에 수소 결합, 이온 결합 또는 공유 결합 등의 결합이 형성되는 것을 의미한다.

[0034] 또한, 상기 표면 처리된 제올라이트는 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 실란계 화합물로 표면 처리된 것일 수 있다. 상기 실란계 화합물은 인체에 무해하다는 장점이 있다. 또한, 상기 실란계 화합물로 제올라이트를 표면 처리할 경우, 실란계 화합물과 제올라이트 표면의 작용기 사이에 안정적으로 결합이 형성될 수 있다.

[0035] 상기 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 실란계 화합물은 1차 아민계 실란류, 2차 아민계 실란류 및/또는 3차 아민계 실란류일 수 있다. 상기 실란계 화합물은 이에 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 3-아미노프로필 트리에톡시실레인(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필 트리메톡시실레인(3-aminopropyltrimethoxysilane), 4-아미노부틸트리에톡시실레인(4-aminobutyltriethoxysilane) 및 글리시독시프로필트리메톡시실레인(glycidoxypropyltrimethoxysilane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0036] 한편, 제올라이트는 이를 구성하는 유닛이 연결되는 방법에 따라 MFI(Zeolite Socony Mobil-five)형, LTA(Zeolite A)형, 또는 FAU(Faujasite)형 구조로 분류될 수 있다. 상기 제올라이트로서, 상기 MFI형 구조의 제올라이트를 사용하는 경우, 균일하고 작은 크기의 제올라이트 입자를 얻기 쉬울 수 있다.

[0037] 한편, 본 발명의 상기 표면 처리된 제올라이트는 반지름이 1.5Å 내지 3.5Å 정도의 세공을 가질 수 있다. 상기 표면 처리된 제올라이트가 상기 수치범위를 만족하는 세공을 가지는 경우, 상기 세공의 크기는 수화된 Na⁺(수화

된 이온 반지름이 4.2 Å) 및 Cl^- (수화된 이온 반지름이 3.9 Å) 이온의 크기보다 작으므로, 상기 Na^+ 및 Cl^- 이온의 제거 효율이 높아질 수 있다. 또한, 상기 제올라이트는 규칙적인 세공을 가진다.

[0038] 한편, 상기 표면 처리된 제올라이트의 평균입경은 50 내지 200 nm일 수 있다. 또는, 상기 표면 처리된 제올라이트의 평균입경이 70 내지 160 nm일 수 있다. 상기 제올라이트의 평균입경이 50 nm 미만일 경우, 상기 제올라이트를 균일하게 함성하는데 어려움이 있을 수 있다. 또한, 상기 제올라이트의 평균입경이 200 nm를 초과할 경우, 상기 제올라이트에 표면 결함이 생길 수 있다.

[0039] 상기 표면 처리된 제올라이트의 최대입경과 최소입경의 차이는 10 내지 200 nm일 수 있다. 또한, 상기 표면 처리된 제올라이트의 최대입경과 최소입경의 차이는 20 내지 120nm 이거나, 또는 100 내지 150nm 일 수 있다. 상기 수치범위를 만족할 때에도, 염제거율은 오차 범위에서 동등 이상 유지하면서, 투과 유량의 성능이 향상될 수 있다.

[0040] 한편, 상기 본 발명의 폴리아미드 활성층(20)은 상기 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 다관능성 아민 용액과 다관능성 산할로겐 화합물 용액을 계면중합시켜 형성될 수 있다. 본 발명에 있어서는 아미노기 및/또는 글리시딜기와 같은 친수성 작용기가 제올라이트 표면에 존재하기 때문에, 다관능성 아민 수용액 내에서 분산이 잘 이루어질 수 있고, 상기 친수성 작용기들이 다관능성 산할로겐 화합물과 반응하여 제올라이트 입자가 폴리아미드 활성층(20) 내에 균일하게 분포될 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 폴리아미드 활성층(20)의 두께는 수백 나노미터 정도, 예를 들어 150 내지 200nm 일 수 있다. 또한, 상기 폴리아미드 활성층(20)의 가상의 기공(pore)은 1 내지 10Å, 2 내지 5Å, 또는, 2 내지 3Å일 수 있다.

[0042] 다음으로 본 발명의 역삼투막 제조 방법을 설명한다. 본 발명의 역삼투막 제조 방법은, 다공성 지지체를 형성하는 단계, 및 상기 다공성 지지체 상에, 아미노기 및 글리시딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물로 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 다관능성 아민 용액 및 다관능성 산할로겐 화합물 용액을 계면중합시켜 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0043] 상기 다공성 지지체를 형성하는 단계는, 예를 들면, 부직포 상에 고분자 재료층을 형성하는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 이때 상기 고분자 재료층의 형성은 당해 기술 분야에서 잘 알려진 방법들, 예를 들면, 캐스팅법, 코팅법, 침지법 등을 통해 수행될 수 있다. 이때, 상기 부직포 재료, 고분자의 재료 및 다공성 지지체의 두께 및 공경 등에 관한 것은 앞서 상술한 바와 동일하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0044] 한편, 상기 폴리아미드 활성층을 형성하는 단계는, 예를 들면, 상기 다공성 지지체에 상기 표면 처리된 제올라이트를 포함하는 다관능성 아민 용액을 접촉시키는 단계, 및 상기 다관능성 아민 용액 상에 다관능성 산할로겐 화합물 용액을 접촉시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있으며, 이때, 상기 다관능성 아민 화합물과 다관능성 산할로겐 화합물이 계면 중합하면서 폴리아미드 활성층을 형성하게 된다.

[0045] 이때, 상기 다관능성 아민 용액은 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 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 혼합물을 포함하는 용액일 수 있다. 이때, 상기 다관능성 아민 용액은, 바람직하게는, 물을 용매로 한다.

[0046] 한편, 상기 표면 처리된 제올라이트는 상기 다관능성 아민 용액 전체 중량에 대하여 0.001 중량% 내지 1 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 또는, 상기 표면 처리된 제올라이트는 상기 다관능성 아민 용액 전체 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 0.1 중량%로 포함되는 것일 수 있다. 상기 다관능성 아민 용액 100 중량%에 대하여 1 중량%를 초과하여 상기 표면 처리된 제올라이트가 첨가될 경우 제올라이트의 분산이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있으며, 그에 따라 역삼투막 활성층에 결함을 유도하여, 염제거율이 감소할 수 있다. 반면, 상기 다관능성 아민 용액 100 중량%에 대하여 0.001 중량% 미만으로 첨가될 경우 성능 향상에 효과적으로 기여하기에 부족한 양으로 제올라이트를 첨가하지 않은 역삼투막과 차이가 없을 수 있다.

[0047] 상기 다관능성 산할로겐 화합물 용액은 유기용매에 다관능성 아실할라이드, 다관능성 설포닐할라이드, 및 다관능성 이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반응 물질을 용해시켜 제조한다. 본 발명에서 사용 가능한 다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드 (TMC), 이소프탈로일클로라이드 (IPC) 및 테레프탈로일클로라이드 (TPC)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0048] 상기 유기용매로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 프레온류와 같은 할로겐화 탄화수소, 탄소수 8 내지 12의 n-알칸(alkane) 등의 지방족 탄화수소 용매로서, 물과 섞이지 않는 소수성 액체를 사용할 수 있다. 구체적으로 예로서, 헥산(hexane), 사이클로헥산(cyclohexane), 헵탄(heptane) 유기 용매를 사용할 수 있고, 상기 탄소수 8 내지 12의 알칸(alkane)의 혼합물인 Isol-C(Exxon 사.), Isol-G(Exxon 사.) 등을 사용할 수 있다.

[0049] 한편, 상기 접착은, 당해 기술 분야에 잘 알려져 있는 용액의 접착 방법들, 예를 들면, 침지법, 코팅법, 스프레이법 등에 의해 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[0050] 또한, 본 발명의 제조 방법은, 필요에 따라, 상기 다관능성 아민 용액의 접착 단계 및/또는 다관능성 산 할로겐 용액의 접착 단계 이후에 과잉의 용액을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 과잉의 용액을 제거하는 단계 이후에 필요에 따라 건조 단계가 추가로 포함될 수도 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 제조 방법은, 상기 폴리아미드 활성층 형성 단계 이후에 세척 단계 및/또는 건조 단계를 추가적으로 포함할 수 있으며, 이때, 상기 세척액으로는 물이 바람직하다. 세척 시간은 특별히 한정되지 않으나, 12 시간 이상 내지 1일 이하로 수행된다. 또한, 상기 건조 단계는 특별히 제한되는 것은 아니나, 1시간 이하로 수행되는 것이 바람직하다.

[0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0053] 제조예 1 - 다공성 지지체의 제조

[0054] N,N-디메틸폼아마이드(N,N-Dimethylformamide)(이하, DMF라 함.) 용액에 18 중량% 폴리술폰 솔리드(solid)를 넣고, 80~85 ℃에서 12시간 이상 녹인 후, 호모지니어스한 액상의 폴리술폰이 얻어지면, 폴리에스테르 재질의 95 내지 100 μm 부직포 위에, 상기 제조된 폴리술폰을 45 내지 50 μm로 캐스팅한 다음 물에 침지시킨다. 이로써, 폴리술폰층을 포함하는 다공성 지지체를 얻을 수 있다.

[0055] 제조예 2 - 제올라이트 (I) 합성

[0056] 30.6g 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(tetrapropylammonium hydroxide)(이하, TPAOH라 함.), 11.7g 삼차 정제수(deionized water, 이하, DIW라 함.) 혼합용액에 0.34g 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide)를 추가로 넣고 1시간 동안 교반하였다. 여기에 17g TEOS(Tetraethyl orthosilicate, 이하, TEOS라 함.)를 추가로 넣고 3일 동안 교반한 다음, 교반된 혼합용액을 오토클레이브에 넣은 뒤 90℃에서 24시간 등

안 수열 반응시켰다. 오토클레이브를 상온에서 냉각시킨 후 생성된 MFI 제올라이트를 원심분리기를 이용하여 DIW로 여러 차례 세척한 다음, 70℃에서 건조한 다음 550℃에서 5시간 소성하여 제올라이트 (I)을 제조하였다.

[0057] 상기 방법에 의해 제조된 제올라이트 (I)은 평균입경이 90 nm, 최소 입경이 80nm, 최대입경이 100nm 였다. 이때, 입경 측정을 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다.

[0058] 제조예 3 - 제올라이트 (II) 합성

[0059] 30.6g TPAOH, 11.7g DIW 혼합용액에 0.34g 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide)를 추가로 넣고 1시간 동안 교반하였다. 여기에 17g TEOS를 추가로 넣고 3일 동안 교반한 다음, 교반된 혼합용액을 오토클레이브에 넣은 뒤 90℃에서 24시간 동안 수열 반응시켰다. 오토클레이브를 상온에서 냉각시킨 후 생성된 MFI 제올라이트를 원심분리기를 이용하여 DIW로 여러 차례 세척한 다음, 침전되지 않고 남은 용액을 오토클레이브에 넣고 180℃에서 7시간 동안 다시 한 번 수열 반응시켰다. 오토클레이브를 상온에서 냉각시킨 후 생성된 MFI 제올라이트를 원심분리기를 이용하여 DIW로 여러 차례 세척한 다음, 70℃에서 건조한 다음 550℃에서 5시간 소성하여 제올라이트 (II)를 제조하였다.

[0060] 상기 방법에 의해 제조된 제올라이트 (II)는 평균입경이 150nm, 최소 입경이 80nm, 최대입경이 200nm 였다. 이때, 입경 측정을 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다.

[0061] 제조예 4 - 제올라이트 (III) 합성

[0062] 30.6g TPAOH, 11.7g DIW 혼합용액에 0.34g 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide)를 추가로 넣고 1시간 동안 교반하였다. 여기에 17 g TEOS를 추가로 넣고 3일 동안 교반한 다음, 교반된 혼합용액을 오토클레이브에 넣은 뒤 90℃에서 24시간 동안 수열 반응시켰다. 오토클레이브를 상온에서 냉각시킨 후 생성된 MFI 제올라이트를 원심분리기를 이용하여 DIW로 여러 차례 세척한 다음, 침전되지 않고 남은 용액을 오토클레이브에 넣고 120℃에서 24시간 동안 다시 한 번 수열 반응시켰다. 오토클레이브를 상온에서 냉각시킨 후 생성된 MFI 제올라이트를 원심분리기를 이용하여 DIW로 여러 차례 세척한 다음, 70℃에서 건조한 다음 550℃에서 5시간 소성하여 제올라이트 (III)를 제조하였다.

[0063] 상기 방법에 의해 제조된 제올라이트 (III)는 평균입경이 80nm, 최소 입경이 50nm, 최대입경이 100nm 였다. 이때, 입경 측정을 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다.

[0064] 제조예 5 - 제올라이트 (IV)

[0065] 500ml 에탄올(EtOH), 40ml DIW, 20ml 수산화암모늄(NH₄OH)을 넣고 교반한 다음, 여기에 제조예 2에 의해 제조된 제올라이트 (I) 0.5g을 넣어 교반하였다. 교반된 혼합용액에 5ml 3-아미노프로필 트리에톡시실레인(3-aminopropyl triethoxysilane)을 넣고 30분간 교반 후 밀봉하여 80℃ 오븐에 4시간 방치한 다음, 원심분리기를 이용하여 제올라이트를 분리하여 표면 처리된 제올라이트 (IV)를 얻었다.

[0066] 상기 표면 처리된 제올라이트(IV)를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 균일한 크기의 MFI형 구조의 제올라이트가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

[0067] 제조예 6 - 제올라이트 (V)

[0068] 제조예 2에 의해 제조된 제올라이트 (I) 대신 제조예 3에 의해 제조된 제올라이트 (II)를 사용한 점을 제외하고는, 제조예 5와 동일한 방법으로 표면 처리된 제올라이트 (V)를 얻었다.

[0069] **제조예 7 - 제올라이트 (VI)**

[0070] 제조예 2에 의해 제조된 제올라이트 (I) 대신 제조예 4에 의해 제조된 제올라이트 (III)를 사용한 점을 제외하고는, 제조예 5와 동일한 방법으로 표면 처리된 제올라이트 (VI)를 얻었다.

[0071] **제조예 8 - 제올라이트 (VII)**

[0072] 500ml 에탄올(EtOH), 40ml DIW, 20ml 수산화암모늄(NH₄OH)을 넣고 교반한 다음, 여기에 제조예 3에 의해 제조된 제올라이트 (II) 0.5g을 넣어 교반하였다. 교반된 혼합용액에 5ml 클로로디메틸 옥타데실실레인(Chlorodimethyl Octadecylsilane)을 넣고 30분간 교반 후 밀봉하여 80℃ 오븐에 4시간 방치한 다음, 원심분리기를 이용하여 제올라이트를 분리하여 표면 처리된 제올라이트 (VII)를 얻었다.

[0073] 실시예 1

[0074] 제조예 1에 의해 제조된 다공성 지지체를 2 중량%의 m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine)(이하, MPD라 함.) 및 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량%를 포함하는 수용액에 2분 동안 침지시켰다. 이때, 상기 제올라이트 (IV)를 입자 분산시키기 위하여, 1시간 이상의 초음파분해(sonication)를 거친 후 사용하였다. 그 다음, 상기 다공성 지지체 상의 과잉의 수용액을 25 psi 롤러를 이용하여 제거하고 1분간 상온 건조하였다. 이후, 상기 코팅된 다공성 지지체를 Isol C 용매(SKC Corp.)에 0.1 중량/부피%(wt/v%)의 1,3,5-벤젠트리카보닐 트리클로라이드(1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride)(이하, TMC라 함.)를 함유하는 다관능성 산할로젠 화합물 용액에 1분간 침지한 후 계면중합을 중결시시키고 과잉의 유기 용액을 제거하기 위하여 60℃ 오븐에서 10분간 건조하였다. 상기 방법으로 얻어진 역삼투막을 0.2 중량% 탄산나트륨 수용액에 상온에서 2시간 이상 수세시킨 후, 증류수로 수세한다. 상기와 같은 방법으로, 총 180μm 두께를 갖는 역삼투막을 얻을 수 있었다.

[0075] 실시예 2

[0076] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0077] 실시예 3

[0078] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 6에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (V) 0.01 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0079] 실시예 4

[0080] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 6에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (V) 0.1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0081] 실시예 5

[0082] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 6에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (V) 1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0083] 실시예 6

[0084] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 7에 의해 얻어진 표면 처리된 제

올라이트 (VI) 0.01 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0085] 실시예 7

[0086] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 7에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (VI) 0.1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0087] 실시예 8

[0088] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 7에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (VI) 1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0089] 비교예 1

[0090] 상기 제올라이트를 첨가하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0091] 비교예 2

[0092] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 2에 의해 얻어진 제올라이트 (I) 0.1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0093] 비교예 3

[0094] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (IV) 0.01 중량% 대신 제조예 4에 의해 얻어진 제올라이트 (III) 0.1 중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0095] 비교예 4

[0096] 제조예 5에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트(IV) 0.01중량% 대신 제조예 8에 의해 얻어진 표면 처리된 제올라이트 (VII) 0.01중량%를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 역삼투막을 제조하였다.

[0097] 실험예 1

[0098] 막 평가에 사용한 역삼투막 셀 장치는 평판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치를 포함하여 구성된다. 평판형 투과 셀의 구조는 크로스-플로우(cross-flow) 방식으로 유효 투과 면적은 140 cm^2 이다.

[0099] 세척한 분리막을 투과 셀에 설치한 후, 평가장비의 안정화를 위하여 3차 증류수를 이용하여 1시간 정도 충분히 예비 운전을 실시하였다. 이후, 32,000 ppm 염화나트륨(NaCl) 수용액으로 교체하여 압력과 수투과도가 정상 상태에 이를 때까지 1시간 정도 장비 운전을 실시한 후, 32,000 ppm의 염화나트륨(NaCl) 수용액, 4,500 ml/min의 유량, 800 psi 압력, 25℃의 조건에서 10분간 투과되는 물의 양을 측정하여 유량을 계산하였다. 또한, 상기한 바와 동일한 조건에서, 전도도 미터(Conductivity Meter)를 사용하여 투과 전후의 염농도를 분석하여 염제거율을 계산하였다.

[0100] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4를 통해 얻은 역삼투막에 대하여, 상기한 방법에 따라 각각 초기 염제거율, 초기 투과 유량을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0101]

구분	초기 염제거율 (%)	초기 투과유량 (GFD)
실시예 1	98.34	36.61
실시예 2	98.99	42.03
실시예 3	97.83	51.75
실시예 4	97.46	48.81
실시예 5	97.59	42.91
실시예 6	99.70	39.97
실시예 7	98.06	39.13
실시예 8	98.01	40.59
비교예 1	98.14	34.50
비교예 2	97.80	35.77
비교예 3	97.52	36.16
비교예 4	93.97	49.84

[0102]

실시예 1, 2, 6, 7 및 8의 경우 비교예에 비해 초기 염제거율 및 투과유량 모두 향상되었다. 또한, 입경이 80 내지 200nm인 MFI 제올라이트를 사용한 실시예 3 내지 5의 경우, 염제거율은 약 97.5 내지 97.8로서, 다른 실시예와 동등 수준 이상으로 유지되면서 투과유량은 매우 향상되었다. 따라서, 표면 처리된 제올라이트의 최대입경과 최소입경의 차이가 120nm 정도인 경우에도, 본 발명에 따른 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0103]

한편, 클로로디메틸 옥타데실실레인(Chlorodimethyl Octadecylsilane)으로 제올라이트를 표면처리한 비교예 4의 경우, 초기 염제거율은 실시예 1에 비해 5% 정도 감소한 93.97% 정도로 매우 낮았다. 이는, 계면 중합에 의한 폴리아미드 활성층 형성시 클로로디메틸 옥타데실실레인으로 표면처리된 제올라이트가 첨가될 경우, 클로로디메틸 옥타데실실레인의 직선(linear) 모양의 구조가 상기 계면에 결합을 유발함에 따라 상기 제올라이트가 폴리아미드 활성층과 잘 결합되지 않기 때문이다.

[0104]

이상에서 본 발명의 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.

부호의 설명

[0105]

10: 다공성 지지체

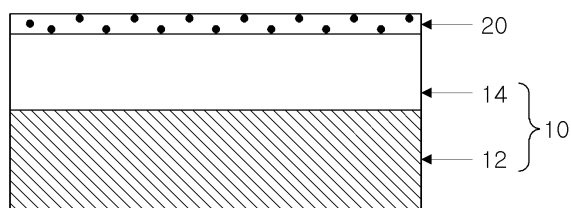
12: 부직포

14: 고분자 재료층

20: 폴리아미드 활성층

도면

도면1



도면2

