



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102812
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 69/08 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 69/1251 (2025.05)
B01D 69/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0194901
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
남상용
경상남도 사천시 정동면 반룡1로 52, 127동 702호(사천 KCC 스위첸)
임광섭
전라남도 여수시 무선2길 39, 201동 606호(화장동, 무선주공아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 5 항

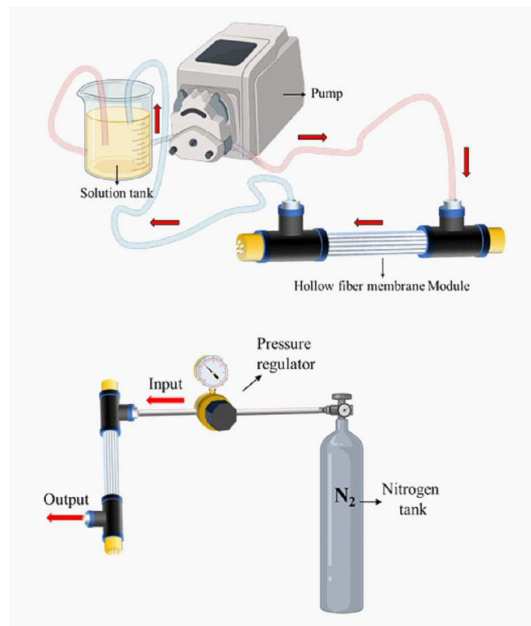
(54) 발명의 명칭 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 (A) 3-way 커넥터가 양쪽 끝에 구비된 튜브에 중공사막을 넣고, 양쪽 면을 에폭시로 마감한 뒤 한쪽 면의 에폭시를 절단하여, 상기 중공사막 외부에 계면중합을 실시하기 위한 모듈을 준비하는 단계; (B) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



프의 호스를 연결하고, 1-3중량%의 아민 수용액을 0.5-3분간 투입하여 순환시키는 단계; (C) 상기 아민 수용액이 투입된 모듈 내부에 에어를 주입하여 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계; (D) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 0.1-0.5중량%의 아실 할라이드 용액을 0.5-2분간 투입하여 순환시켜 계면중합을 수행하는 단계; 및 (E) 계면중합 이후, 모듈 내부에 남은 용액을 제거한 뒤, 상기 모듈을 60-80℃의 오븐에 넣고 2-5분간 경화시키는 단계;를 포함하고, 상기 (B) 단계의 아민 수용액과 상기 (D) 단계의 아실 할라이드 용액은 160-220L/min의 유속으로 투입되는 것을 특징으로 하고, 상기 아민 수용액은 DMI, p-TSA, EHD가 2.0 : 0.8-1.3 : 0.1-0.5의 중량비로 구성된 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법에 관한 것이다. 특히 계면중합의 속도를 조절함으로써 높은 수 투과도와 염 제거율을 갖는 역삼투 중공사막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 71/56 (2013.01)

B01D 2323/50 (2013.01)

(72) 발명자

권현웅

경상남도 진주시 가좌길78번길 5, 206호 (가좌동)

위자야 계데 헤리 아룸

경상남도 진주시 가좌길48번길 2, 제103호(가좌동)

김성현

경상남도 창원시 마산합포구 오동북3길 5, 1808호
(오동동, 오동동 다:金)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366160
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	40/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185311
과제번호	K_G012001944102
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	1.8LPM 유량과 95% TDS 제거율을 갖는 직수 정수기용 중공사 멤브레인 복합 필터 개
발	
기 여 율	60/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 3-way 커넥터가 양쪽 끝에 구비된 튜브에 중공사막을 넣고, 양쪽 면을 에폭시로 마감한 뒤 한쪽 면의 에폭시를 절단하여, 상기 중공사막 외부에 계면중합을 실시하기 위한 모듈을 준비하는 단계;

(B) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 1-3중량%의 아민 수용액을 0.5-3분간 투입하여 순환시키는 단계;

(C) 상기 아민 수용액이 투입된 모듈 내부에 에어를 주입하여 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계;

(D) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 0.1-0.5중량%의 아실 할라이드 용액을 0.5-2분간 투입하여 순환시켜 계면중합을 수행하는 단계; 및

(E) 계면중합 이후, 모듈 내부에 남은 용액을 제거한 뒤, 상기 모듈을 60-80℃의 오븐에 넣고 2-5분간 경화시키는 단계;를 포함하고,

상기 (B) 단계의 아민 수용액과 상기 (D) 단계의 아실 할라이드 용액은 160-220L/min의 유속으로 투입되는 것을 특징으로 하고,

상기 아민 수용액은 DMI(1,2-Dimethylimidazole), p-TSA(p-Toluenesulfonic acid), EHD(2-Ethyl-1,3-hexanediol)가 2.0 : 0.8-1.3 : 0.1-0.5의 중량비로 구성된 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공사막은 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitril), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리비닐피롤리돈(PVP, polyvinylpyrrolidone), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(PVC, polyvinyl chloride), 폴리카보네이트(PC, polycarbonate), 폴리에테르 술폰(PES, polyethersulfone), 폴리술폰(PSF, polysulfone) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 재료로 제조되는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아민 수용액의 아민은 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 1,3,5-벤젠트리아민(1,3,5-benzenetriamine), 4-클로로-1,3-페닐렌디아민(4-chloro-1,3-phenylenediamine), 5-클로로-1,3-페닐렌디아민(5-chloro-1,3-phenylenediamine), 3-클로로-1,4-페닐렌디아민(3-chloro-1,4-phenylenediamine) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아실 할라이드는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride), 벤젠-1,3-다이설포닐 클로라이드(benzene-1,3-disulfonyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride) 및 알킬 클로라이드(alkyl chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아민 수용액의 단량체는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine)이고,

상기 아실 할라이드 용액의 단량체는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride)이고,

상기 아민 수용액과 상기 아실 할라이드 용액이 투입되는 유속은 180L/min인 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 계면중합을 위한 모듈에 순환식 펌프를 연결하여 아민 수용액과 아실 할라이드 용액을 순환식 펌프를 통해 모듈 내로 순환시켜 계면중합을 진행함으로써, 중공사막 외부에 폴리아미드 박막을 형성하여 높은 수 투과도와 염 제거율을 갖는 역삼투 중공사막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지난 세기에 세계 인구는 4배로 증가한 반면, 세계 물 수요량은 7배로 증가하였으며, 향후 40년 안에 세계 인구는 약 40% 증가할 것이라고 예측되고 있다. 인구와 경제가 확장됨에 따라 생긴 물 부족 현상은 기후변화 및 환경오염으로 인해 전 세계적으로 해결해야 할 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 기존의 담수 자원들은 보호가 필요하고 새로운 수자원들이 개발되어야 하며 이를 위해 더 나은 수처리 기술이 필요하다.
- [0003] 이러한 문제를 해결하기 위해 현재 분리막을 이용한 수처리 기술은 혁신적인 기술로써 각광받고 있다. 이러한 분리막은 기공 사이즈에 따라 정밀여과(microfiltration, MF), 한외여과(ultrafiltration, UF), 나노여과(nanofiltration, NF) 및 역삼투(reverse osmosis, RO)막 등 크게 네 가지로 나누어지며, 그 중 하나인 역삼투막(RO)은 낮은 에너지 소비, 높은 경제성, 조작성 용이성으로 해수담수화 기술 분야에서 가장 사용비중이 높은 분야이다.
- [0004] 현재 상업적으로 판매되는 대부분의 분리막은 박막 복합막으로써 안정적인 기계적 강도를 위한 지지체층(일반적으로 부직포), 미세다공성 폴리머층, 그리고 치밀한 분리층으로서 최상층에 코팅되는 초박막 폴리아미드 층의 세 가지 층으로 구성된다. 그 중 일반적으로 상업적으로 판매되고 있는 역삼투막은 폴리술폰 등의 지지체와 그 위에서 수용액상의 아민 단량체와 유기 용매상의 아실 클로라이드 단량체를 계면 중합하여 형성되는 선택층의 조합으로 이루어진 TFC(thin film composite) 복합막의 형식을 가진다.
- [0005] 이러한 형식으로 제작되는 계면 중합 분리막은 우수한 성능을 통해 현재까지 상용 막 시장의 다수를 점하고 있으나, 현재의 상용 역삼투막은 염 제거에 유효한 것 이상으로 선택층이 과도하게 두꺼우며 표면 요철로 인한 막 오염이 심할 뿐 아니라 지지체인 폴리 술폰이 화학적 내구성이 우수하지 못해 그 활용 분야가 매우 제한되는 단점 또한 가지고 있다.
- [0006] 따라서, 막의 수투과율에 매우 크게 기여하는 역삼투막의 분리층에 있어서 안정적인 막 성능을 보장하고 막의 수 투과성을 더욱 높이기 위한 연구로써 분리층의 구조 및 특성을 정확하게 제어하는 기술에 대한 연구가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 10-1958702호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제 10-2266896호
(특허문헌 0003) 한국 등록특허 제 10-1920192호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 계면중합 속도를 조절함으로써 높은 수 투과도와 염 제거율을 갖는 역삼투 중공사막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 3-way 커넥터가 양쪽 끝에 구비된 튜브에 중공사막을 넣고, 양쪽 면을 에폭시로 마감한 뒤 한쪽 면의 에폭시를 절단하여, 상기 중공사막 외부에 계면중합을 실시하기 위한 모듈을 준비하는 단계; (B) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 1-3중량%의 아민 수용액을 0.5-3분간 투입하여 순환시키는 단계; (C) 상기 아민 수용액이 투입된 모듈 내부에 에어를 주입하여 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계; (D) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 0.1-0.5중량%의 아실 할라이드 용액을 0.5-2분간 투입하여 순환시켜 계면중합을 수행하는 단계; 및 (E) 계면중합 이후, 모듈 내부에 남은 용액을 제거한 뒤, 상기 모듈을 60-80℃의 오븐에 넣고 2-5분간 경화시키는 단계;를 포함하고, 상기 (B) 단계의 아민 수용액과 상기 (D) 단계의 아실 할라이드 용액은 160-220L/min의 유속으로 투입되는 것을 특징으로 하고, 상기 아민 수용액은 DMI(1,2-Dimethylimidazole), p-TSA(p-Toluenesulfonic acid), EHD(2-Ethyl-1,3-hexanediol)가 2.0 : 0.8-1.3 : 0.1-0.5의 중량비로 구성된 첨가제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법은 계면중합의 속도를 조절하기 위하여 순환식 펌프를 통하여 모듈 내로 투입되는 유속을 조절함으로써, 얇고 균일하면서도 높은 수 투과도와 염 제거율을 갖는 폴리이미드 막을 합성할 수 있는 효과를 가져올 수 있다.
- [0011] 다만, 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명에 따른 역삼투 중공사막 제조방법에 있어서, 계면중합을 실시하기 위한 모듈의 모습을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 역삼투 중공사막 제조방법에 있어서, 순환식 펌프를 통해 아민 수용액과 아실 할라이드 용액 및 에어가 모듈 내로 투입되는 과정을 간략하게 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 역삼투 중공사막의 표면을 분석한 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 역삼투 중공사막의 Contact Angle 분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 역삼투 중공사막의 인장강도 분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 역삼투 중공사막의 Zeta-Potential 분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 역삼투 중공사막의 수 투과도와 염 제거율 분석 결과의 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 설명에 사용되는 기술적 용어나 과학 용어에 있어 다른 정의가 없다면, 발명에 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 나타낸다. 발명을 설명함에 있어 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

- [0014] 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, “포함한다”, “갖는다”, “이루어진다” 등이 사용되는 경우 “-만” 이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별한 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 명세서에서 사용된 하기의 약어는 문맥에서 분명하게 다르게 지시하지 않는 한, 하기의 의미를 갖는다. : UF(Ultrafiltration), HF(Hollow Fiber), HFRO(Hollow Fiber Reverse Osmosis), MPD(m-Phenylenediamine), EHD(2-Ethyl-1,3-hexanediol), p-TSA(p-Toluenesulfonic acid), DMI(1,2-Dimethylimidazole), TMC(Trimesoyl chloride, 1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride), Isopar-G(Isoparaffinic Hydrocarbon Solvent), DI water(Deionized water).
- [0017] 본 발명의 일측면은 계면중합 속도에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아민 수용액과 아실 할라이드 용액을 순환식 펌프를 통해 모듈 내로 순환시켜 계면중합을 진행함으로써 중공사막 외부에 폴리아미드 박막을 형성하여 높은 수 투과도와 염 제거율을 갖는 역삼투 중공사막을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 보다 구체적으로는, (A) 3-way 커넥터가 양쪽 끝에 구비된 튜브에 중공사막을 넣고, 양쪽 면을 에폭시로 마감한 뒤 한쪽 면의 에폭시를 절단하여, 상기 중공사막 외부에 계면중합을 실시하기 위한 모듈을 준비하는 단계; (B) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 1-3중량%의 아민 수용액을 0.5-3분간 투입하여 순환시키는 단계; (C) 상기 아민 수용액이 투입된 모듈 내부에 에어를 주입하여 과량의 아민 수용액을 제거하는 단계; (D) 상기 3-way 커넥터와 순환식 펌프의 호스를 연결하고, 0.1-0.5중량%의 아실 할라이드 용액을 0.5-2분간 투입하여 순환시켜 계면중합을 수행하는 단계; 및 (E) 계면중합 이후, 모듈 내부에 남은 용액을 제거한 뒤, 상기 모듈을 60-80℃의 오븐에 넣고 2-5분간 경화시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명에 따른 역삼투 중공사막은, 모듈로 투입되는 용액의 공급 유속을 제어하여 계면중합의 속도를 제어할 수 있다. 계면중합의 속도는 중공사막 외부에 형성되는 폴리아미드 층의 두께와 균일도를 제어할 수 있는 가장 중요한 변수이며, 유속이 증가할수록 더 얇은 폴리아미드 층을 형성할 수 있다. 유속이 너무 느릴 경우 폴리아미드 층이 제대로 형성되지 않고 유속이 너무 빠를 경우 얇게 형성된 폴리아미드 층이 깨질 수 있어 적절한 유속으로 제어하여 투입하는 것이 중요하다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 계면중합을 위해 투입되는 용액의 유속은 160L/min 내지 220L/min의 속도로 투입되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 좀 더 바람직하게는 170L/min 내지 200L/min의 속도로, 가장 바람직하게는 180L/min의 속도로 투입될 수 있다. 180L/min의 속도로 용액이 투입되는 경우 상기 범위 내에서 가장 얇고 균일한 폴리아미드 박막이 형성될 수 있는 효과를 얻을 수 있다.
- [0021] 또한 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 아민 수용액은 아민 단량체와 함께 DMI, p-TSA, EHD가 2.0 : 0.8-1.3 : 0.1-0.5의 중량비로 구성된 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 상기 조성으로 구성된 첨가제를 포함하는 아민 수용액을 사용하여 계면중합을 실시하는 경우, 본 발명에 따른 역삼투 중공사막의 친수성이 증가하여 수 투과도가 $3\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}$ 이상으로 크게 향상되는 효과를 얻을 수 있다. 또한 따로 실험 결과를 제시하지는 않았지만, 상기 범위 내에서 수 투과도가 가장 높게 나타나는 바람직한 첨가제의 조성은 DMI : p-TSA : EHD = 2.0 : 1.0 : 0.3의 중량비로 구성된 것이다.
- [0022] 본 발명에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법에 있어서, 중공사막은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 재료라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitril), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리비닐피롤리돈(PVP, polyvinylpyrrolidone), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(PVC, polyvinyl chloride), 폴리카보네이트(PC, polycarbonate), 폴리에테르 술폰(PES, polyethersulfone), 폴리술폰(PSF, polysulfone) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 재료로 제조될 수 있다. 또한, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면 상기 중공사막은 다공성 UF(Ultra filtration) 막을 사용하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법에 있어서, 아민 수용액은 다관능성 아민을 포함할 수 있고, 바람직하게는 1-4중량%, 더 바람직하게는 1-3중량%의 농도로 수용액을 제조할 수 있다. 또한, 상기 아민은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine), p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine), 1,3,5-벤젠트리아민(1,3,5-benzenetriamine), 4-클로로-1,3-페닐렌디아

민(4-chloro-1,3-phenylenediamine), 5-클로로-1,3-페닐렌디아민(5-chloro-1,3-phenylenediamine), 3-클로로-1,4-페닐렌디아민(3-chloro-1,4-phenylenediamine) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 아민 수용액을 제조할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 역삼투 중공사막의 제조방법에 있어서, 아실 할라이드 용액은 바람직하게 아실 클로라이드를 사용할 수 있으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride), 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride), 벤젠-1,3-다이설포닐 클로라이드(benzene-1,3-disulfonyl chloride), 시아누릭 클로라이드(cyanuric chloride) 및 알킬 클로라이드(alkylol chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 아실 할라이드 용액을 제조할 수 있다. 또한, 상기 아실 할라이드 용액은 바람직하게 0.1-1중량%, 더욱 바람직하게는 0.1-0.5중량% 농도의 아실 할라이드가 유기용매에 혼합된 형태로 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 아실 할라이드는 비극성 용매 내에 용해될 수 있고, 통상적으로 사용되는 용매라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 다관능성 아실 할라이드를 용해할 수 있고, 물과 불혼화성인 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 프레온(FREON) 시리즈와 같은 할로젠화 탄화수소이다. 바람직한 용매로는 오존층에 위험을 거의 제기하지 않고 인화점 및 인화성에 대해서 특별한 예방 없이 통상의 공정을 수행할 수 있을 정도로 충분히 안전한 것을 포함한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 입수 가능한 ISOPAR-G를 사용한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 본 발명의 하기 실시예 또는 비교예 등에서 명시적으로 기재하지는 않았지만, 상기 역삼투 중공사막 제조방법에 있어서 다양한 조건에 의해 역삼투 중공사막을 제조하였으며, 이에 따른 특성들을 분석하였다.

[0028] 그 결과, ㉠ 아민 수용액의 단량체는 m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine) 이고, ㉡ 아실 할라이드 용액의 단량체는 트리메조일 클로라이드(trimesoyl chloride) 이고, ㉢ 아민 수용액과 아실 할라이드 용액은 180L/min의 유속으로 모듈 내로 투입될 수 있다.

[0029] 상기 ㉠ 내지 ㉢의 조건을 모두 만족하는 경우, (i) 역삼투 중공사막의 수투과도가 $3.4\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 이상이고, (ii) 염 제거율이 90% 이상인 높은 효율을 보이는 효과를 보였다. 반면, 위 조건들 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우, 이러한 효과가 나타나지 않음을 확인하였다.

[0030] 이와 같이 위 ㉠ 내지 ㉢의 조건을 모두 만족하는 경우에는 위 (i) 내지 (ii)의 효과를 모두 동시에 달성할 수 있으므로, 본 발명과 관련된 산업분야에서의 부가적인 경제성을 기대할 수 있다.

[0032] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0034] 실시예

[0035] 실시예 1. 계면중합에 의한 역삼투 중공사막의 제조 1

[0036] 1-1) 중공사막 모듈 준비

[0037] 활성길이 10cm의 다공성 UF 중공사막을 폴리우레탄 튜브(6x4mm)에 넣어 계면중합을 위한 중공사막 모듈을 준비하였다. 모듈의 양쪽 끝에 연결된 3-way 커넥터를 이용하여, 수용액과 에어(N_2)가 모듈로 입력(input) 및 출력(output) 될 수 있다. 모듈의 양쪽 면은 예폭시로 마감하고 한쪽 면을 절단하여 중공사막의 내강 면을 개방하였으며, 최종적인 모듈의 모습은 도 1을 참조하여 확인할 수 있다.

[0039] 1-2) 중공사막 외부에 계면중합 실시

[0040] ① 상기 1-1) 단계에서 준비한 모듈을 최소 하루 이상 DI water에 침지시킨 후 꺼내어, 저압(약 0.1bar)의 N_2

흐름을 이용해 남아있는 수분을 제거한다.

- [0041] ② 모듈에 구비된 3-way 커넥터와 순환식 펌프 호스를 연결하고, 2분 동안 MPD 수용액을 순환시킨다. 이때, MPD 수용액에 포함된 첨가제의 조성은 DMI : p-TSA : EHD = 2.0 : 1.0 : 0.3 (wt%) 이고, 공급 유속은 160L/min이다.
- [0042] ③ 이후, N₂ 흐름(1bar)을 이용하여 과량의 MPD 수용액을 1분 이내에 제거한다.
- [0043] ④ ③의 과정 이후 1분 이내에 TMC가 0.15wt% 포함된 isopar-G 유기용액을 상기 ②와 동일한 방법으로 순환시킨다. 이때, 공급 유속은 160L/min이다.
- [0044] ⑤ 모듈 내에 남아있는 유기용액을 따라내어 제거한다.
- [0045] ⑥ 후처리를 위하여 모듈을 70℃의 오븐에 넣고 3분 동안 경화시킨다.
- [0046] ⑦ 위의 단계를 거쳐서 제조된 중공사막을 중탄산나트륨 용액에서 3-4시간 세척한 다음, DI water에 넣어 보관 후 사용한다.

[0048] 실시예 2. 계면중합에 의한 역삼투 중공사막의 제조 2

- [0049] 상기 실시예 1의 1-2) 단계에서 ②와 ④ 단계의 공급 유속을 180L/min으로 실시한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0051] 실시예 3. 계면중합에 의한 역삼투 중공사막의 제조 3

- [0052] 상기 실시예 1의 1-2) 단계에서 ②와 ④ 단계의 공급 유속을 200L/min으로 실시한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0054] 실시예 4. 계면중합에 의한 역삼투 중공사막의 제조 4

- [0055] 상기 실시예 1의 1-2) 단계에서 ②와 ④ 단계의 공급 유속을 220L/min으로 실시한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0057] 비교예 1. 계면중합에 의한 역삼투 중공사막의 제조 1

- [0058] 상기 실시예 1의 1-2) 단계에서 ②와 ④ 단계의 공급 유속을 240L/min으로 실시한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0060] **실험예**

[0061] 실험예 1. 표면 형태 분석 (SEM)

- [0062] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역삼투 중공사막에 대해서, 계면중합을 통한 폴리아미드 박막이 제대로 형성이 되었는지 확인하기 위하여, SEM을 이용하여 분석한 UF 중공사막(HF-UF)과 역삼투 중공사막(HFRO-x, x: 공급 유속(L/min)) 표면의 5000배율의 이미지를 도 3에 나타내었다.

- [0063] 도 3의 a)는 계면중합 단계 이전의 HF-UF를 나타내는 이미지이다. 도 3의 a)에 나타낸 바와 같이, 계면중합 이전의 HF-UF는 어떠한 구조도 없이 매끄럽고 촘촘한 표면을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

- [0064] 도 3의 b) 내지 f)는 모듈로 공급되는 용액의 유속에 따른 중공사막 외부에 폴리아미드 층이 계면중합된 HFRO의 표면을 나타낸 이미지이다. 용액은 160L/min 내지 240L/min의 다양한 공급 유속으로 펌프를 통해 모듈로 공급되었다. 도 3의 b) 내지 f)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 계면중합이 실시된 후의 HFRO 표면은 도 3의 a)와는 다른 구조인 일종의 ‘ridge-and-valley’ 구조를 가지는 모습을 보이며, 이 구조는 계면중합에 의해 폴리아미드 박막이 형성됨에 따라 추가로 형성된 구조임을 확인할 수 있다.

[0065] 특히 도 3의 b)에 나타난 바와 같이, 낮은 유속인 160L/min의 속도로 공급되었을 때는, 박막의 구조가 완전하게 형성되지 않고 낮은 유속으로 인해 TMC 입자의 응집이 많이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 도 3의 c)에 나타난 180L/min의 유속일 때 가장 균일한 구조를 가지는 폴리아미드 박막이 형성되었으며, 도 3의 f)에 나타난 바와 같이 유속이 증가할수록 얇아진 폴리아미드 박막의 구조가 깨지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 가장 균일한 구조의 폴리아미드 박막 형성을 위한 가장 적절한 펌프의 공급 유속은 180L/min인 것을 확인할 수 있다.

[0067] 실험예 2. 접촉각 분석 (Contact angle)

[0068] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역삼투 중공사막에 대해서, 표면 막의 친수성 분석을 위하여 접촉각 분석을 실시하여 하기 표 1과 도 4에 그 결과 및 그래프를 나타내었다. 일반적으로 막의 친수성은 계면중합과정 이후에 염의 제거를 위한 선택성 기능을 갖는 폴리아미드 층이 생성되어 수 투과도가 감소하기 때문에, 일반적인 상업용 역삼투막의 친수성은 감소하여 소수성을 띠게 된다.

[0069] 한편 본 발명에 따른 역삼투 중공사막은, 도 4에 나타난 바와 같이, HF-UF에 비하여 계면중합을 실시한 HFRO의 접촉각 값이 약간 더 감소하여 HFRO가 HF-UF에 비하여 상대적으로 더 친수성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 사용되는 MPD 수용액 상에 첨가제를 사용하기 때문에 가능한데, 특히 첨가제인 EHD와 MPD 사이의 상호작용이 친수성을 증가시키는데 가장 큰 역할을 한다. 구체적으로, MPD의 아민기와 EHD의 하이드록실기가 수소결합을 통해 결합한 MPD-EHD 복합체가 쌓이게 되면 얇은 폴리아미드 박막의 표면적이 증가하여, 첨가제를 사용하지 않는 역삼투막에 비하여 EHD를 첨가제로 사용한 역삼투막은 강력한 염 제거율을 유지하면서 수 투과도가 기존에 비해 약 50% 더 향상되는 효과를 얻게 된다. 이때, 막의 선택성과 투과성 사이의 균형을 이루기 위해 비교적 강한 유기산인 p-TSA를 pH 조절제로 사용할 수 있다.

[0071] 실험예 3. 인장강도 분석 (Tensile strength)

[0072] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역삼투 중공사막에 대해서, 중공사막의 기계적 특성 분석을 위하여 인장강도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1과 도 5에 그래프로 나타내었다.

[0073] 중공사막의 기계적 특성을 분석하는 것은 상당히 높은 압력을 사용하는 역삼투 시스템에 적용하기 위해서 매우 중요하다. 보통은 높은 수 투과도를 얻기 위해 중공사막은 더 얇은 구조를 갖게 되지만, 역삼투 시스템에 적용 시 높은 압력에 의해 쉽게 손상되지 않도록 충분한 기계적 특성을 가져야 한다.

[0074] 도 5에 나타난 바와 같이, HFRO-240을 제외한 모든 HFRO가 UF-HF보다 더 높은 최대 응력을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그 중에서도 HFRO-180이 충분한 수 투과도를 가져 폴리아미드의 얇은 층이 가장 균일하게 형성되기 때문에 가장 높은 최대 응력 값을 가지게 된다. HFRO-240의 경우는 용액의 수 투과도가 너무 높아 얇은 폴리아미드 박막의 구조가 손상되었기 때문에 기계적 특성이 낮게 나타난다.

표 1

[0075]

Sample	Contact Angle (°)	Max stress (MPa)
HF-UF	75.47	5.4164
HFRO-160	71.22	6.1767
HFRO-180	72.35	7.1206
HFRO-200	71.67	5.9423
HFRO-220	63.44	5.7303
HFRO-240	66.97	3.1186

[0077] 실험예 4. 표면 전하 특성 분석 (Zeta potential)

[0078] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역삼투 중공사막에 대해서, 막의 표면 전하 특성을 분석하기 위하여 제타 전위 값을 측정하여 그 결과를 도 6에 그래프로 나타내었다.

[0079] 도 6에 나타난 바와 같이, UF-HF에 비하여 모든 HFRO가 표면의 폴리아미드 층의 존재로 인하여 더 낮은 제타 전위 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 소량의 아민 염, 미반응 단량체 폴리아민 또는 첨가제가 막 표면에

건조된 불순물이 HFRO의 표면 전하 값에 영향을 미칠 수 있다.

[0081] 실험예 5. 막의 성능 측정 (Membrane Performance)

[0082] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 역삼투 중공사막에 대해서, 막의 성능을 측정하기 위하여 out-in system을 통하여 수 투과도와 염(NaCl, MgSO₄) 제거율을 측정하고 그 결과를 하기 표 2와 도 7에 그래프로 나타내었다. 수 투과도와 염 제거율은 5bar의 압력 조건과 DI water를 용매로 사용한 500ppm의 NaCl, MgSO₄의 농도 조건에서 측정되었다. 염 용액의 농도는 디지털 전도도 측정기로 측정되었으며, 수 투과도와 염 제거율은 각각 하기 계산식 1과 2에 의하여 계산되었다.

[0083] [계산식 1]

$$Pure\ Water\ Permeance = \frac{L_p}{A \cdot P}$$

[0084]

[0085] (L_p : 투과액 양(L/hr), A : 막의 유효 표면적(m^2), P : 시스템에 가해지는 압력(bar))

[0086] [계산식 2]

$$Rejection = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\%$$

[0087]

[0088] (C_p : 투과액 농도(mg/L), C_f : 공급액 농도(mg/L))

[0090] 역삼투 시스템에 적용되는 막은 높은 염 제거율을 유지하면서도 높은 수 투과도 값이 필요하다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 모든 HFRO의 수 투과도 값은 $3L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 이상으로 본 발명의 MPD 수용액에 사용된 첨가제의 영향으로 높은 수 투과도 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그 중 가장 균일한 폴리아미드 층을 형성하는 HFRO-180는 다른 중공사막과 비교했을 때 가장 낮은 $3.44L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 의 수 투과도 값을 가지고 있으나, 염 제거율이 각각 NaCl 90.93%, MgSO₄ 97.54%로 가장 높은 값을 가지고 있으므로 가장 효과적인 역삼투 중공사막의 제조를 위한 용액의 공급 유속은 180L/min인 것을 확인할 수 있다.

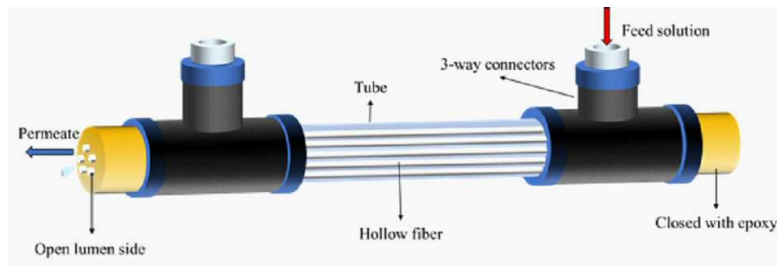
표 2

[0091]

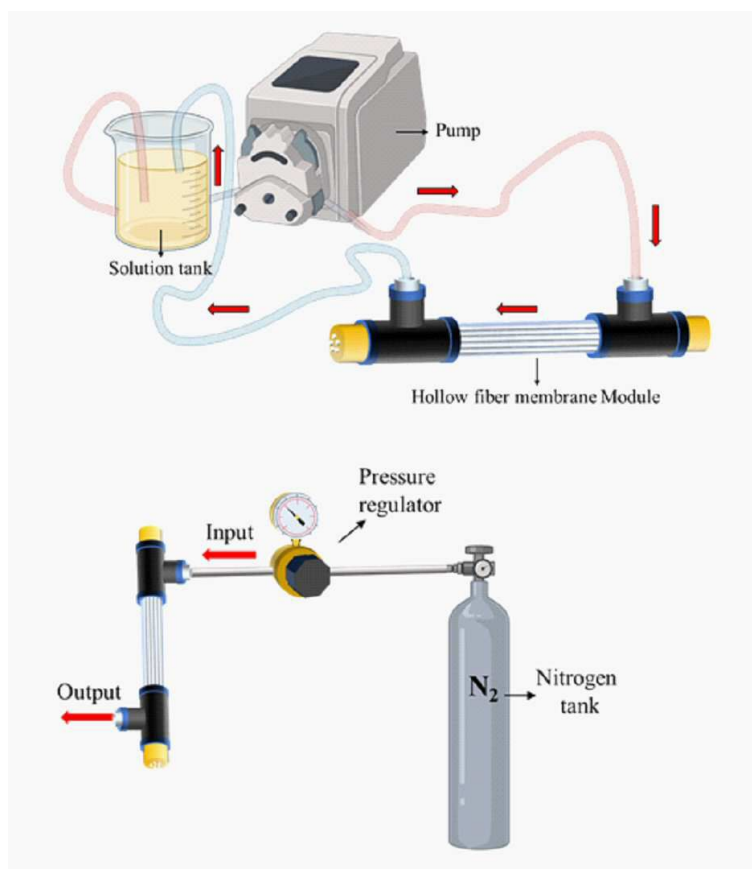
Sample	Permeance ($L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$)	Rejection (%)	
		NaCl	MgSO ₄
HFRO-160	3.82	86.72	95.24
HFRO-180	3.44	90.93	97.54
HFRO-200	3.95	84.56	98.59
HFRO-220	4.33	81.9	96.1
HFRO-240	4.07	84.11	97.45

도면

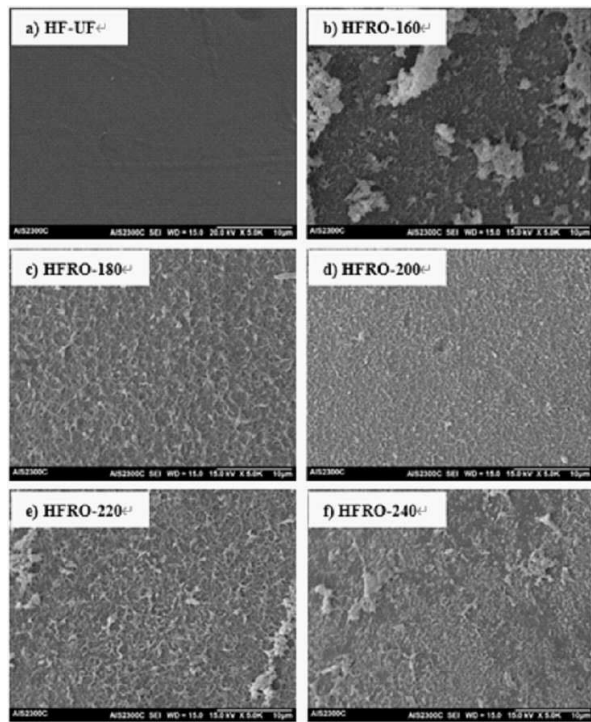
도면1



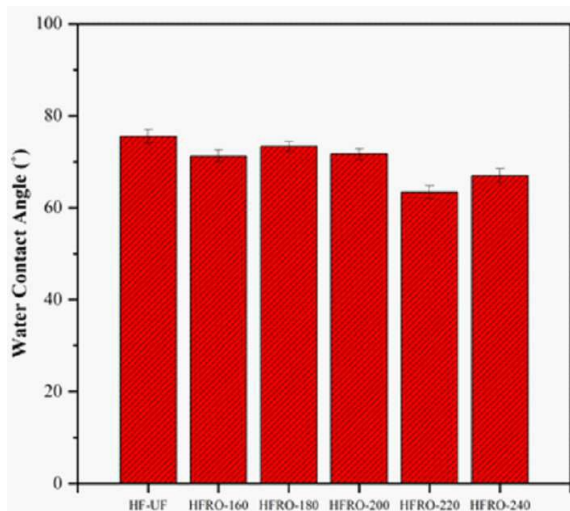
도면2



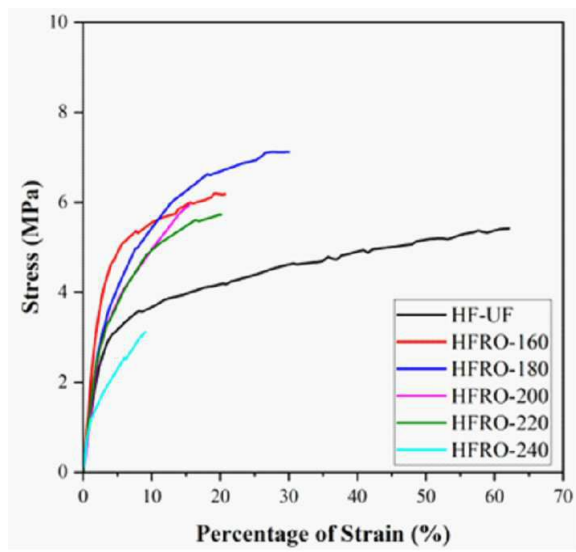
도면3



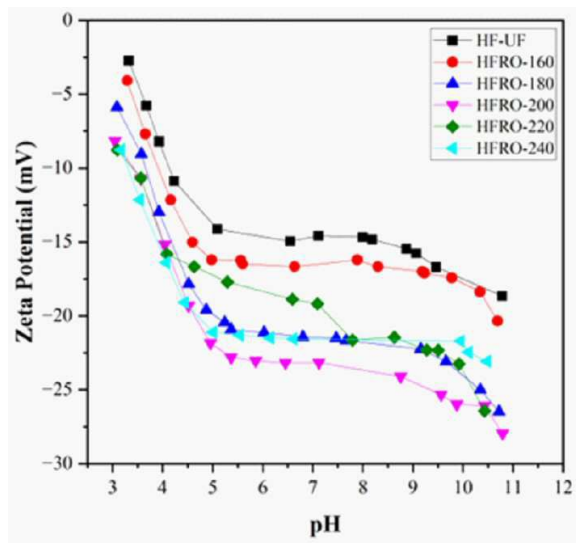
도면4



도면5



도면6



도면7

