



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108199
 (43) 공개일자 2018년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
B01D 71/58 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01D 71/56 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0037649
 (22) 출원일자 2017년03월24일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
도레이케미칼 주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 102 (공단동)
 (72) 발명자
신홍섭
 경기도 성남시 분당구 미금로 184, 105동 703호
 (구미동, 까치마을1단지대우아파트)
정용두
 경상북도 구미시 구미대로 20, C동 310호(임은동,
 도레이케미칼(주)사원APT)
 (74) 대리인
특허법인이름리온

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제련 공정에서 발생하는 회소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 나타내는 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 71/58 (2013.01)

B01D 2325/22 (2013.01)

B01D 2325/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050503

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 회수공정에서 발생하는 회소금속 및 유가금속 회수용 내산, 내열성 분리막 소재 개발 및 회수공정 개발

기여율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.10.01 ~ 2017.09.30

명세서

청구범위

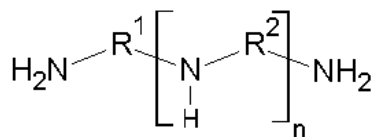
청구항 1

다공성 지지체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 포함하는 제1용액에 침지시키는 단계;

침지시킨 다공성 지지체에 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계; 및

폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 친수화처리하는 단계;를 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ ~ C₁₀의 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 100의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₂ ~ C₆의 직쇄형 알킬렌기 또는 C₂ ~ C₆의 분쇄형 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 10의 정수인 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페놀계 화합물은 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤 및 플로로글루시놀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2아민계 화합물은 메타페닐렌디아민 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1용액은 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 1 : 0.04 ~ 2 : 0.02 ~ 1의 중량비로 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1용액은 제1아민계 화합물 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 친수성 고분자를 0.4 ~ 40 중량부로 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 친수화처리는 농도 0.01 ~ 2 %의 친수화 용액을 통해 수행하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 친수화 용액은 수산화칼륨, 수산화 칼슘, 수산화마그네슘, 수산화나트륨, 황산, 황산나트륨, 아황산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 친수화처리는 10 ~ 90℃에서 0.1 ~ 5분 동안 수행하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 부직포 및 다공성 고분자층을 포함하고,

상기 다공성 고분자층은 평균두께가 10 ~ 200 μ m이고, 폴리설피온, 폴리에테르설피온, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 형성되는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법.

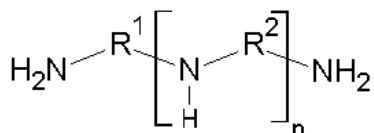
청구항 12

다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 포함하는 제1용액과, 산할로겐 화합물을 포함하는 제2용액이 계면중합하여 형성된 폴리아미드층;을 포함하고,

상기 폴리아미드층은 표면이 친수화 개질된 유량이 향상된 내산성 나노분리막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ ~ C₁₀의 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 100의 정수이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 폴리아미드층은 평균 두께가 0.05 ~ 1 μm 이고,

상기 다공성 지지체는 평균두께가 30 ~ 300 μm 인 부직포 및 평균두께가 10 ~ 200 μm 인 다공성 고분자층을 포함하며,

상기 다공성 고분자층은 폴리설피론, 폴리에테르설피론, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 형성된 유량이 향상된 내산성 나노분리막.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 나노분리막은 25℃ 및 75 psi에서 유량이 25 gfd 이상이고, 염제거율이 90% 이상인 유량이 향상된 내산성 나노분리막.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지 시 25℃ 및 75 psi에서 유량이 30 gfd 이상이고, 염제거율이 85% 이상인 유량이 향상된 내산성 나노분리막.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항의 나노분리막을 포함하는 분리막 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제련 공정에서 발생하는 회소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산능성이 우수한 효과를 나타내는 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속을 함유한 폐수에는, 광산 폐수, 화학 공장 폐수, 제련소 폐수, 제철소 폐수, 도금 공장 폐수, 쓰레기 소각장 폐수 등이 있다. 이 중에서 제철소로부터 발생하는 전기도금공장 폐수는 pH가 2~4로 낮고, 도금의 종류에 따라 철 이온(2가) 외에 니켈, 아연, 주석, 크롬, 동 등의 금속 이온들을 복합적으로 함유하고 있는 경우가 많다. 이러한 금속 이온들은 유해 금속으로서 폐수 규제의 적용을 받기 때문에 방류 전에 법적 규제치 이하로 제거해 주어야 한다. 그러나 금속으로서 분리 회수할 수 있다면 자원으로서의 가치 창출이 가능하다. 또한, 도금 공장 폐수 등에는 계면 활성제나 도금용 첨가제 등의 유기물이 함유되어 있는 경우가 있어 추가적인 COD(화학적 산소 요구량) 처리를 필요로 하는 경우도 있다.

[0003] 이하, 종래의 도금 폐수의 처리 방법에 관하여 설명한다.

[0004] 종래에 폭 넓게 사용되고 있는 도금 폐수의 대표적인 처리법은 중화 응집 침전법이다. 이 방법은 수산화칼슘과 같이 값이 싼 알칼리제를 투입하여 폐수의 pH를 9 ~ 10까지 상승시켜 폐수 중에 함유된 금속 이온을 수산화물화하여 침전지 등으로 침전 분리 하는 것이다. 도 1은 각종 금속의 용해도를 나타낸 것으로 pH가 9~10인 조건에서 철 이온, 니켈 이온, 아연 이온 등은 용해도가 감소하여 수산화물화 된다. 그러나 이러한 pH 조정 침전법은 다양한 금속이온이 함유된 화학슬러지가 발생하게 되고, 이렇게 발생한 슬러지는 재이용이 불가능하며 특수폐기물로 구분되기 때문에 법에서 규정한 매립 등의 방법으로 처리하고 있다.

[0005] 이 밖에 전기 도금 폐수의 처리 방법으로는 황화물 침전법, 이온교환수지법, 킬레이트수지법 막 분리법, 용매 추출법, 생물 농축법, 활성탄 흡착법 등이 있다.

[0006] 그 중에서 막법은 침투압을 이용하여 용매만을 막을 통해 이동시키기 때문에 맑고 깨끗한 처리수를 얻을 수 있어 해수의 담수화나 공장 폐수의 재이용 등에 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 염류가 고농도로 농축된 액이 동시에 발생하게 된다. 또한 막의 번잡한 세척이나 사전 처리 및 고압력이 필요하다. 막법의 원리상 특정 금속이

온의 선택적인 분리·농축은 불가능하다.

[0007] 또한, 막법은 도금 폐수의 재이용에 적용된 경우도 있고, 이 경우 중금속뿐만 아니라 무기물 이온 등도 원수로부터 제거할 수 있기 때문에 막 투과수를 공업용수로서 재이용할 수 있다. 그러나 동시에 소량의 농축액이 발생하는데, 각종 중금속 이온과 무기물 이온을 함유하고 있어 재이용이 곤란하고, 고온 고압 및 강산 조건 등 사용조건이 열악하여 유지비가 높다.

[0008] 따라서, 상기와 같은 폐수로부터 희소금속 및 유가 금속을 회수하기 위해 강산 및 고열 조건에서 사용할 수 있는 내산성 분리막에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[0010] 한편, 종래에는 아민 수용액에 설폰닐 할라이드를 도입하여 술폰 아미드층을 형성시켜 내산성을 갖는 나노분리막을 제조할 수 있었다. 이는 내산성이 필요한 제련 산업 등 산폐수가 발생하는 공정에 적용될 수 있으나, 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 나타내기 어려운 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) US 7138058 B2 (공개일 2006.11.21)

발명의 내용

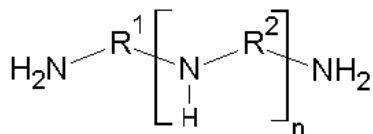
해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 해결하려는 과제는 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 나타내는 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 다공성 지지체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 포함하는 제1용액에 침지시키는 단계; 침지시킨 다공성 지지체에 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계; 및 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 친수화처리하는 단계;를 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법을 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015] .
 [0016] 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ ~ C₁₀의 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 100의 정수이다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₂ ~ C₆의 직쇄형 알킬렌기 또는 C₂ ~ C₆의 분쇄형 알킬렌기일 수 있고, 상기 n은 1 ~ 10의 정수일 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 페놀계 화합물은 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤 및 플로로글루시놀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

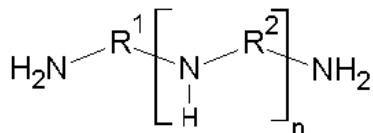
[0019] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 제2아민계 화합물은 메타페닐렌디아민 및 피페라진으로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0020] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 제1용액은 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 1 : 0.04 ~ 2 : 0.02 ~ 1의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 제1용액은 제1아민계 화합물 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 친수성 고분자를 0.4 ~ 40 중량부로 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 친수화처리는 농도 0.01 ~ 2 %의 친수화 용액을 통해 수행할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 친수화 용액은 수산화칼륨, 수산화 칼슘, 수산화마그네슘, 수산화나트륨, 황산, 황산나트륨, 아황산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 친수화처리는 10℃ ~ 90℃에서 0.1 ~ 5분 동안 수행할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 다공성지지체는 부직포 및 다공성 고분자층을 포함할 수 있고, 상기 다공성 고분자층은 평균두께가 10 ~ 200 μ m일 수 있고, 폴리셀폰, 폴리에테르셀폰, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 형성될 수 있다.

[0028] 한편 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 다공성지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 포함하는 제1용액과, 산할로겐 화합물을 포함하는 제2용액이 계면중합하여 형성된 폴리아미드층;을 포함하고, 상기 폴리아미드층은 표면이 친수화 개질된 유량이 향상된 내산성 나노분리막을 제공한다.

[0029] [화학식 1]



- [0030] .
- [0031] 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ ~ C₁₀의 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 100의 정수이다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 폴리아미드층은 평균 두께가 0.05 ~ 1 μ m일 수 있고, 상기 다공성 지지체는 평균두께가 30 ~ 300 μ m인 부직포 및 평균두께가 10 ~ 200 μ m인 다공성 고분자층을 포함할 수 있으며, 상기 다공성 고분자층은 폴리셀폰, 폴리에테르셀폰, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 형성될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 다른 일실시예에 따르면, 상기 나노분리막은 25℃ 및 75 psi에서 유량이 25 gfd 이상일 수 있고, 염제거율이 90% 이상일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 또 다른 일실시예에 따르면, 상기 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지 시 25 및 75 psi에서 유량이 30 gfd 이상일 수 있고, 염제거율이 85% 이상일 수 있다.

[0036] 한편 상술한 과제를 해결하기 위해 본 발명은 상술한 나노분리막을 포함하는 분리막 모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 유량이 향상된 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법은 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금

속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0039] 상술한 바와 같이 종래에는 아민 수용액에 설폰닐 할라이드를 도입하여 술폰 아마이드층을 형성시켜 내산성을 갖는 나노분리막을 제조할 수 있었다. 이는 내산성이 필요한 제련 산업 등 산폐수가 발생하는 공정에 적용될 수 있으나, 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 나타내기 어려운 문제점이 있었다.
- [0040] 이에 본 발명은 다공성 지지체를 특정 화합물을 포함하는 제1용액에 침지시키는 단계; 침지시킨 다공성 지지체에 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계; 및 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 친수화처리하는 단계;를 포함하는 유량이 향상된 내산성 나노분리막의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0041] 이를 통해 제련 공정에서 발생하는 희소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능하고, 유량이 우수한 동시에 내산성능이 우수한 효과를 달성할 수 있다.

[0043] 먼저, 다공성 지지체를 특정 화합물을 포함하는 제1용액에 침지하는 단계를 설명한다.

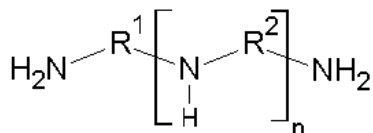
[0044] 상기 제1용액에 침지하는 단계는, 상기 다공성 지지체를 제1용액에 침지함으로써 이후의 단계에서 산할로젠 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성할 수 있다.

[0045] 일반적으로 폴리아미드 나노분리막은 다관능성 아민과 단관능성 아민과 반응하는 물질을 사용하여 계면중합에 의해 막을 형성할 수 있으며, 상기 다관능성 아민은 단량체당 2 ~ 3개 아민 관능기를 갖는 폴리아민으로서 1급 아민 또는 2급 아민류이다.

[0046] 상기 제1용액은 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 포함한다.

[0047] 상기 제1아민계 화합물은 염제거율 및 내산성을 향상시키기 위해 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1아민계 화합물을 포함한다.

[0048] [화학식 1]



[0049] .

[0050] 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ ~ C₁₀의 알킬렌기이고, 상기 n은 1 ~ 100의 정수이며, 바람직하게는 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₂ ~ C₆의 직쇄형 알킬렌기 또는 C₂ ~ C₆의 분쇄형 알킬렌기일 수 있고, 상기 n은 1 ~ 10의 정수일 수 있다.

[0051] 또한, 상기 제2아민계 화합물은 당업계에서 통상적으로 염제거율을 향상시킬 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 메타페닐렌디아민 및 피페라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 피페라진을 사용하는 것이 염제거율을 향상시키는데 유리하다.

[0052] 그리고, 상기 페놀계 화합물은 당업계에서 통상적으로 유량을 향상시킬 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤 및 플로로글루시놀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 피로카테콜, 레조르시놀 및 하이드로퀴논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 레조르시놀을 사용하는 것이 유량을 현저히 향상시키는데 유리하다. 상기 페놀계 화합물을 포함함에 따라, 추후 형성되는 폴리아미드층의 표면을 친수화 개질시켜서 유량을 향상시킬 수 있다.

- [0053] 한편, 상기 제1용액은 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물을 1 : 0.04 ~ 2 : 0.02 ~ 1의 중량비로, 바람직하게는 1 : 0.06 ~ 1.6 : 0.04 ~ 0.8의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0054] 만일 상기 제1아민계 화합물 및 제2아민계 화합물의 중량비가 1 : 0.04 미만이면 염제거율이 현격히 저하될 수 있고, 중량비가 1 : 2를 초과하면 유량이 좋지 않은 문제가 발생할 수 있다. 또한, 만일 상기 제1아민계 화합물 및 페놀계 화합물의 중량비가 1 : 0.02 미만이면 유량 향상 효과가 미미할 수 있고, 중량비가 1 : 1을 초과할 경우 염제거율 및 내산성이 현격히 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0055] 한편, 상기 제1용액은 친수성 고분자를 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 친수성 고분자는 당업계에서 통상적으로 사용할 수 있는 친수성 고분자라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐 알코올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용할 수 있다.
- [0057] 상기 제1용액은 제1아민계 화합물 100 중량부에 대하여 친수성 고분자를 0.4 ~ 40 중량부로, 바람직하게는 1 ~ 35 중량부로 포함할 수 있다. 만일 상기 제1아민계 화합물 100 중량부에 대하여 친수성 고분자를 0.4 중량부 미만으로 포함하면 초기 유량 및 내산성이 좋지 않은 문제가 발생할 수 있고, 40 중량부를 초과하여 포함하면 염제거율 및 내산성이 좋지 않은 문제가 발생할 수 있다.
- [0058] 한편, 상기 다공성 지지체는 부직포 및 다공성 고분자층을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 부직포는 당업계에서 통상적으로 사용할 수 있는 제원의 부직포라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 평균두께가 30 ~ 300 μ m, 더욱 바람직하게는 평균두께가 50 ~ 200 μ m일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0060] 또한, 상기 다공성 고분자층은 통상적으로 사용할 수 있는 물질에 의해 형성된 다공성 고분자층일 수 있으며, 바람직하게는 폴리설폰, 폴리테트라설폰, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴폴로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하여 형성될 수 있고, 평균두께가 10 ~ 200 μ m, 바람직하게는 평균두께가 30 ~ 190 μ m일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0062] 다음으로, 침지시킨 다공성 지지체에 산할로겐 화합물을 포함하는 제2용액을 처리하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계를 설명한다.
- [0063] 상기 폴리아미드층을 형성하는 단계에서 상기 다공성 지지체는 상술한 침지하는 단계에서 제1용액에 침지한 것으로서, 표면에 잔존하는 제1용액과 산할로겐 화합물을 포함하는 제2용액을 반응시켜 폴리아미드층을 형성시킬 수 있다.
- [0064] 상기 산할로겐 화합물은 통상적으로 폴리아미드층을 형성할 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 트리메조일클로라이드를 사용할 수 있다. 산할로겐 화합물로 트리메조일클로라이드를 사용하는 경우, 우수한 염제거율을 나타낼 수 있다.
- [0065] 그리고, 상기 제2용액은 제2용액 전체 중량에 대하여 산할로겐 화합물을 0.005 ~ 2 중량%, 바람직하게는 0.01 ~ 1 중량% 포함할 수 있다. 만일 상기 산할로겐 화합물이 0.005 중량% 미만이면 폴리아미드층이 형성되기 어려운 문제가 발생할 수 있고, 2 중량%를 초과하면 산할로겐 화합물이 석출되어 계면중합이 용이하지 않은 문제가 발생할 수 있다.
- [0066] 상기 폴리아미드층을 형성하는 단계는 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 건조는 통상적인 건조 조건이라면 제한되지 않으며, 바람직하게는 10 $^{\circ}$ C ~ 100 $^{\circ}$ C 에서 0.5 ~ 20분 동안, 더욱 바람직하게는 15 $^{\circ}$ C ~ 90 $^{\circ}$ C에서 1 ~ 10 분 동안 건조할 수 있다.
- [0067] 한편, 상기 형성된 폴리아미드층은 평균두께가 0.05 ~ 1 μ m일 수 있고, 바람직하게는 0.1 ~ 900 μ m일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0069] 다음으로, 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 친수화처리하는 단계를 설명한다. 상기 친수화처리를 수행함에 따라 폴리아미드층의 표면을 친수화 개질시켜서 유량을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0070] 상기 친수화 용액은 통상적으로 폴리아미드층의 표면을 친수화 개질시킬 수 있는 물질이라면 제한되지 않으며, 바람직하게는 산 또는 염기물질을 포함하는 친수화 용액을 통해 수행할 수 있고, 더욱 바람직하게는 수산화칼륨, 수산화 칼슘, 수산화마그네슘, 수산화나트륨, 황산, 황산나트륨, 아황산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 친수화 용액을 통해 수행할 수 있으며, 가장 바람직하게는 수산화나트륨을 포함하는 친수화 용액을 통해 수행하는 것이 유량을 현저히 향상시키는데 유리하다.
- [0071] 또한, 상기 친수화처리는 농도 0.01 ~ 2%의 친수화 용액을 통해 수행할 수 있고, 바람직하게는 농도 0.015 ~ 1.8%의 친수화 용액을 통해 수행할 수 있다. 만일 상기 친수화 용액의 농도가 0.01% 미만이면 유량 향상 효과가 미미할 수 있고, 2%를 초과하면 폴리아미드층이 분해됨에 따라 제거율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0072] 상기 친수화처리는 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 친수화 용액에 침지하여 수행할 수 있다. 상기 친수화 처리는 10 ~ 90℃에서 0.1 ~ 5분 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 15 ~ 80에서 0.2 ~ 3분 동안 수행할 수 있다. 만일 친수화 처리 온도가 10미만이면 유량 향상효과가 미미할 수 있고, 온도가 90를 초과하면 제거율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 만일 상기 친수화 처리 시간이 0.1분 미만이면 유량 향상 효과가 미미할 수 있고, 5분을 초과하면 폴리아미드층이 분해됨에 따라 제거율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0073] 한편, 상기 상술한 친수화처리를 수행한 이후, 친수화처리를 수행한 다공성 지지체를 완충용액에 침지하여 미반응 잔여물을 제거할 수 있다. 보다 상세하게는, 상기 다공성 지지체를 완충용액에 10℃ ~ 95℃의 수온에서 0.5 ~ 24 시간 동안, 바람직하게는 15℃ ~ 90℃의 수온에서 1 ~ 5 시간 동안 침지시킨 후 증류수로 수세하여 미반응 잔여물을 제거할 수 있다.
- [0074] 상기 완충용액은 통상적으로 완충용액의 역할을 할 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 소듐카보네이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 완충용액은 완충용액 전체 중량에 대하여 소듐카보네이트를 0.05 ~ 0.5 중량%, 바람직하게는 0.1 ~ 0.4 중량% 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0076] 한편, 상술한 제조방법을 통해 제조된 나노분리막은 25℃ 및 75 psi에서 유량이 25 gfd 이상이고, 염제거율이 90% 이상일 수 있고, 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지 시 25℃ 및 75 psi에서 유량이 30 gfd 이상이고, 염제거율이 85% 이상일 수 있다.

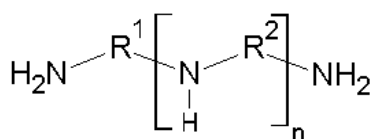
[0078] 이하, 본 발명을 하기 실시예들을 통해 설명한다. 이때, 하기 실시예들은 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0079] [실시예]

[0080] 실시예 1 : 나노분리막의 제조

[0081] 평균두께가 100 μ m 인 부직포 위에 캐스팅된 140 μ m 두께의 다공성 폴리설폰 지지체를 제1용액으로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1 중량%, 페놀계 화합물로 레조르시놀 0.35 중량%, 제2아민계 화합물로 피페라진 0.5 중량% 및 친수성 고분자로 폴리비닐피롤리돈 0.05 중량%를 포함하는 수용액에 40 초 동안 침지한 후, 제1용액이 표면에 도포된 지지체를 제2용액으로 산할로젠 화합물로 트리메조일클로라이드를 0.02 중량% 포함하는 유기용액에 1분 간 침지하여 계면 중합하였다. 그 후, 25℃에서 1.5 분 동안 건조하여 표면에 폴리아미드층을 형성하고, 친수화 용액으로 수산화 나트륨을 0.15% 농도로 포함하는 수용액에 1분 동안 침지하여 친수화처리를 수행한 후, 소듐카보네이트를 0.2 중량% 포함하는 완충용액에 2 시간 동안 침지하여 산 또는 미반응 잔여물들을 제거하여 내산성 나노분리막을 제조하였다.

[0082] [화학식 1]



[0083]

[0084] 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 에틸렌기이고, 상기 n은 2이다.

[0086] 실시예 2 ~ 24 및 비교예 1 ~ 8

[0087] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 하기 표 1 내지 표 6과 같이 제1아민계 화합물, 제2아민계 화합물 및 페놀계 화합물의 함량, 화학식 1로 표시되는 화합물의 종류, 친수화 용액을 농도 및 친수화처리 유무 등을 변경하여 나노분리막을 제조하였다.

[0089] 실험예 1 : 유량, 염제거율 및 염제거율의 변화율 평가

[0090] 나노분리막의 성능을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1 ~ 24 및 비교예 1 ~ 8에 따라 제조한 나노분리막을 2000 ppm 염화나트륨 수용액에서 25 및 75 psi의 조건으로 투과유량을 측정하였고, 2000 ppm 황산 마그네슘 수용액에서 25 및 75 psi의 조건으로 염제거율을 측정하였다. 이후 황산 15 중량% 용액에 30일 간 침지한 후 동일한 방법으로 투과유량 및 염제거율을 측정하였다. 또한, 상기 염제거율의 변화율을 하기 식 1과 같은 방법으로 측정하였다. 이를 하기 표 1 내지 표 6에 나타내었다.

[0091] [식 1]

[0092]
$$\text{염 제거율 변화율(\%)} = 30 \text{ 일 침지 후 염제거율(\%)} - \text{초기 염제거율(\%)}$$

[0093] 실험예 2 : 접촉각 및 접촉각 변화 평가

[0094] 나노분리막의 성능을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1 ~ 24 및 비교예 1 ~ 8에 따라 제조한 나노분리막을 접촉각 측정기(DSA 100, KRUSS)을 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정에는 증류수를 사용하여 측정하였다. 이후 황산 15 중량% 용액에 30일 간 침지한 후 동일한 방법으로 접촉각을 측정하였다. 또한, 접촉각의 변화율을 하기 식 2과 같은 방법으로 측정하였다. 이를 하기 표 1 내지 표 6에 나타내었다.

[0095] [식 2]

[0096]
$$\text{접촉각 변화(}^\circ\text{)} = 30 \text{ 일 침지 후 접촉각(}^\circ\text{)} - \text{초기 접촉각(}^\circ\text{)}$$

표 1

[0097]

구분		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	1	1	1	0.6	0.6	1
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-	-	-	-
	제2아민계화합물(중량%)	0.5	0.02	0.1	1	1.5	0.5
	페놀계화합물(중량%)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.01
제1, 제2 아민계화합물 중량비		1:0.5	1:0.02	1:0.1	1:1.67	1:2.5	1:0.5
제1아민계, 페놀계화합물 중량비		1:0.35	1:0.35	1:0.35	1:0.58	1:0.58	1:0.01
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	-	-	-	-	-	-
	NaOH(%농도)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
초기	유량(gfd)	32.7	34.3	28.2	26.6	21	23.1
	염제거율(%)	98.4	88.6	91.7	98.9	99.1	98.7
	접촉각(°)	39	38	41	40	43	45
30일 후	유량(gfd)	39.7	40.3	38.3	39.2	24.9	27.3
	염제거율(%)	95.1	82.5	94.3	95.3	89.2	96.3
	접촉각(°)	35	30	34	34	38	39
염제거율 변화율(%)		-3.3	-6.1	-3.4	-3.6	-9.9	-2.4
접촉각 변화(°)		-4	-8	-7	-6	-5	-6

표 2

[0098]

구분	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12
----	------	------	------	-------	-------	-------

제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	1	0.55	0.62	0.3	0.5	2.5
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-	-	-	-
	제2아민계 화합물(중량%)	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5
	페놀계 화합물(중량%)	0.05	0.5	0.8	0.35	0.35	0.35
제1, 제2 아민계화합물 중량비		1:0.5	1:0.9	1:0.8	1:3.3	1:1	1:0.2
제1아민계, 페놀계화합물 중량비		1:0.05	1:0.9	1:1.3	1:1.17	1:0.7	1:0.14
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	-	-	-	-	-	-
	NaOH(%농도)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
초기	유량(gfd)	25.3	39.4	44.7	28.4	27.2	26.5
	염제거율(%)	99	90.1	77.6	89.2	98.1	98.6
	접촉각(°)	43	38	35	40	42	49
30일 후	유량(gfd)	36.4	52.1	60.3	36.6	34.7	31.3
	염제거율(%)	96.8	85.5	66.1	72.7	91.5	93.8
	접촉각(°)	35	25	20	26	39	46
염제거율 변화율(%)		-2.2	-4.6	-11.5	-16.5	-6.6	-4.8
접촉각 변화(°)		-8	-13	-15	-14	-3	-3

표 3

[0099]

구분		실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	3	1	1	1	1	1
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-	-	-	-
	제2아민계 화합물(중량%)	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	페놀계 화합물(중량%)	0.05	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
제1, 제2 아민계화합물 중량비		1:0.03	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:0.5
제1아민계, 페놀계화합물 중량비		1:0.017	1:0.35	1:0.35	1:0.35	1:0.35	1:0.35
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	-	-	-	-	-	000.5
	NaOH(%농도)	0.15	0.005	0.015	1.8	2.5	-
초기	유량(gfd)	14.8	23.1	30.3	37.6	43.2	23.6
	염제거율(%)	99.4	98.7	98.5	90.3	87	98.5
	접촉각(°)	62	41	40	36	33	42
30일 후	유량(gfd)	18.8	28.8	38.9	42.8	47.7	29.1
	염제거율(%)	98.5	94.7	94.2	86	79	91
	접촉각(°)	59	35	35	31	23	37
염제거율 변화율(%)		-0.9	-4	-4.3	-4.3	-8	-7.5
접촉각 변화(°)		-3	-6	-5	-5	-10	-5

표 4

[0100]

구분		실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24
제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	1	1	1	-	-	-
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-	0.3	1.5	3
	제2아민계 화합물(중량%)	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.1
	페놀계 화합물(중량%)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.05
제1, 제2 아민계화합물 중량비		1:0.5	1:0.5	1:0.5	1:3.3	1:0.33	1:0.03
제1아민계, 페놀계화합물 중량비		1:0.35	1:0.35	1:0.35	1:1.17	1:0.23	1:0.017
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	0.015	1.8	2.5	-	-	-
	NaOH(%농도)	-	-	-	0.15	0.15	0.15
초기	유량(gfd)	27.3	31.1	41.7	45.5	38.4	35.5
	염제거율(%)	98.6	93.5	88.7	93.6	94.1	97.6
	접촉각(°)	40	38	33	43	44	47
30일 후	유량(gfd)	42.5	42.1	45.3	121	44.2	66.4
	염제거율(%)	91.4	86.4	82.3	10.5	85.3	80.1
	접촉각(°)	34	33	23	8	39	27

염제거율 변화율(%)	-7.2	-7.1	-6.4	-83.1	-8.8	-17.5
접촉각 변화(°)	-6	-5	-10	-35	-5	-20

표 5

[0101]

구분		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	-	1	1	1	-
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-	-	1
	제2아민계 화합물(중량%)	0.5	-	0.5	-	-
	페놀계 화합물(중량%)	0.35	0.35	-	-	-
제1, 제2 아민계화합물 중량비		-	-	1:0.5	-	-
제1아민계, 페놀계화합물 중량비		-	1:0.35	-	-	-
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	-	-	-	-	-
	NaOH(%농도)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
초기	유량(gfd)	20.2	36.9	21.1	20.6	24.2
	염제거율(%)	87.6	87.9	98.8	96.3	98.9
	접촉각(°)	48	51	54	54	55
30일 후	유량(gfd)	199	53	28.6	46.5	36.5
	염제거율(%)	6.4	74.3	93.3	83.8	80.5
	접촉각(°)	5	39	37	41	43
염제거율 변화율(%)		-81.2	-13.6	-5.5	-12.5	-18.4
접촉각 변화(°)		-43	-12	-17	-13	-12

표 6

[0102]

구분		비교예 6	비교예 7	비교예 8
제1용액	화학식1(n=2, 중량%)	-	1	1
	화학식2(n=3, 중량%)	-	-	-
	제2아민계 화합물(중량%)	0.5	0.5	0.5
	페놀계 화합물(중량%)	-	0.35	-
제1 및 제2 아민계화합물 중량비		-	1:0.5	1:0.5
제1아민계 및 페놀계화합물 중량비		-	1:0.35	-
제2용액	H ₂ SO ₄ (%농도)	-	-	-
	NaOH(%농도)	0.15	-	-
초기	유량(gfd)	31.2	21.3	18.8
	염제거율(%)	97.5	99	99.2
	접촉각(°)	43	53	55
30일 후	유량(gfd)	205	26.2	24.4
	염제거율(%)	3.3	92.2	97.6
	접촉각(°)	7	47	52
염제거율 변화율(%)		-94.2	-6.8	-1.6
접촉각 변화(°)		-36	-6	-3

[0103]

상기 표 1 내지 표 6에서 알 수 있듯이 본 발명에 따른 나노분리막은 우수한 내산성을 가져, 15 중량%의 황산에 30일 이상 장기간 침지되어도 분리막으로서의 기능을 상실하지 않고, 염제거율의 변화율이 10 % 이내로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0104]

또한, 본 발명에 따른 나노분리막은, 본 발명에 따른 조건 및 함량 등을 만족하지 못하는 나노분리막에 비하여 초기유량, 초기 염제거율, 황산 침지 30일 후 유량 및 염제거율이 모두 월등히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0105]

또한, 본 발명에 따른 나노분리막은 초기 접촉각이 낮을수록 친수화 처리가 더 많이 진행되어 유량이 향상되는 효과를 확인할 수 있었으며, 접촉각 변화율이 낮을수록 산가수분해가 억제되어 내산성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다.