



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년05월09일  
 (11) 등록번호 10-1392943  
 (24) 등록일자 2014년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01D 69/08 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)  
 B01D 63/02 (2006.01) B01D 71/12 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0066337  
 (22) 출원일자 2012년06월20일  
 심사청구일자 2012년06월20일  
 (65) 공개번호 10-2013-0142803  
 (43) 공개일자 2013년12월30일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP58115115 A\*  
 KR1020120031713 A  
 KR100990168 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 김종표  
 경기 부천시 소사구 안곡로 4, 206동 203호 (괴안동, 삼익아파트)  
 박유인  
 대전 유성구 가정로 43, 106동 1101호 (신성동, 삼성한울아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

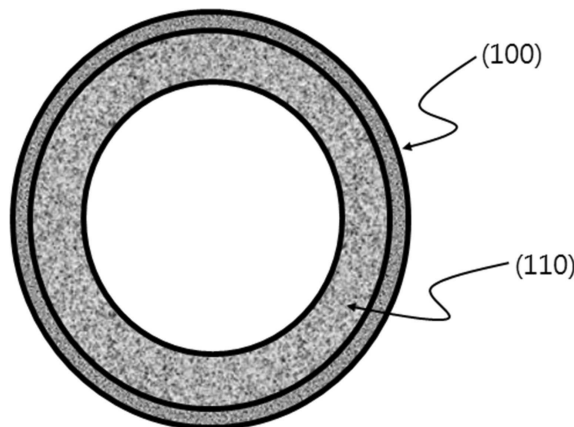
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 정삼투용 복합 중공사막, 및 이의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 정삼투용 복합 중공사막, 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 중공(hollow)의 관형 지지층, 및 상기 지지층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 지지층을 둘러싸는 분리활성층으로 이루어지되, 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고, 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막을 제공한다. 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막은 수투과도가 우수하고 내오염성이 뛰어나며, 치밀한 기공으로 배제율이 높은 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 분리활성층 및 높은 기계적 강도와 내화학성을 갖는 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 지지층으로 이루어짐에 따라, 종래의 정삼투막보다 내부농도 분극이 최소화되고, 높은 수투과도를 유지하며, 유도용액의 용질 역확산을 최소화하면서, 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 상기 중공사막은 해수, 염수, 하수 및 폐수 등은 수처리 공정에 적용될 수 있으며, 특히 담수화 공정에 적용할 수 있는 효과가 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**남승은**

대전 유성구 엑스포로123번길 65-38, 201동 401호  
(도룡동, 스마트시티주상복합아파트)

**김범식**

대전 유성구 어은로 57, 115동 206호 (어은동, 한  
빛아파트)

**이병민**

경기 안양시 만안구 석수로 40, 6동 903호 (석수동, 럭키아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010201010109A-22-1-000

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 저농도 폐 PFCs 농축 및 대형 Scruber 개발(2)

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.10.01 ~ 2012.09.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

중공(hollow)의 관형 지지층, 및  
 상기 지지층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 지지층을 둘러싸는 분리활성층으로 이루어지되,  
 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,  
 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막.

**청구항 2**

중공(hollow)의 관형 분리활성층, 및  
 상기 분리활성층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 분리활성층을 둘러싸는 지지층으로 이루어지되,  
 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,  
 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 고분자는 아세틸화 알킬 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 프로프리아네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세틸프로피오네이트, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 디부티레이트 및 셀룰로오스 트리부티레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비셀룰로오스계 고분자는 폴리설풀론(Polysulfone), 폴리에테르설풀론(Polyethersulfone), 폴리아릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설풀라이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에테르케톤(Polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르이미드(Polyether imide) 및 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막.

**청구항 5**

셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제1고분자 용액을 제조하는 단계(단계 1);  
 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제2고분자 용액을 제조하는 단계(단계 2); 및  
 상기 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들과, 내부응고제를 삼중노즐을 통해 외부응고조로 동시에 방사하는 단계(단계 3)를 포함하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 6**

5항에 있어서, 상기 단계 1의 셀룰로오스계 고분자는 아세틸화 알킬 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 프로프리아네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세틸프로피오네이트

트, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 디부티레이트 및 셀룰로오스 트리부티레이트를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 제1고분자 용액은 5 내지 20 중량%의 함량으로 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 제1고분자 용액은 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연 및 황산마그네슘을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 무기염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 비셀룰로오스계 고분자는 폴리설향(Polysulfone), 폴리에테르설향(Polyethersulfone), 폴리아릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설향아이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에테르케톤(Polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르이미드(Polyetherimide) 및 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자인 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 제2고분자 용액은 10 내지 30 중량%의 함량으로 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 11**

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 제2고분자 용액은 폴리에틸렌글리콜(Polyethyleneglycol), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide), 덱스트란(Dextrane) 및 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate)를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 친수성 고분자; 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연 및 황산마그네슘을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 무기염; 또는 상기 친수성 고분자 및 무기염 모두를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 12**

제5항에 있어서, 상기 단계 3의 삼중노즐은 노즐의 가장 중심부에 구비되는 제1노즐; 상기 제1노즐의 외주면에 구비되는 제2노즐; 및 상기 제2노즐의 외주면에 구비되는 제3노즐;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법.

**청구항 13**

제1항 또는 제2항의 정삼투용 복합 증공사막을 포함하는 분리막 모듈.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 정삼투용 복합 증공사막, 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 분리활성층, 및 상기 분리활성층을 둘러싸는 지지층으로 이루어지는 정삼투용 복합 증공사막, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 서로 농도가 다른 두 용액이 경계면에 놓인 반투막을 사이에 두고 마주하고 있을 때, 그 두 용액의 농도가 서로 같아질 때까지 농도가 낮은 용액에서 농도가 높은 용액으로 용매가 이동, 확산하는 작용을 삼투현상이라 하고, 평형상태에 도달했을 때 두 용액간의 높이차를 삼투압이라 한다. 이러한 삼투압을 구동력으로 용매만을 투과시키는 선택성 반투막을 사이에 두고 농도가 낮은 용액으로부터 농도가 높은 용액으로 용매를 이동시켜 분리하는 것을 정삼투막 분리(Forward Osmosis)라고 하고, 용매만을 투과시키는 선택성 반투막을 정삼투막이라 한다. 정삼투막 분리는 삼투압 이상의 수력학적 압력을 가하여 고농도의 용액으로부터 저농도의 용액으로 용매를 선택적으로 이동시키는 역삼투와는 반대의 개념으로서 사용하는 분리막 역시 역삼투막과는 차별성을 갖는다.

[0003] 일반적으로 정삼투 분리는 역삼투 분리와 달리 삼투압을 구동력으로 하는 자발성에 기인하므로 역삼투 분리공정과 비교하여 분리막의 특성이 상대적으로 중요하게 작용하며, 특히 정삼투 공정에서는 주로 물이 용매로서 분리막을 투과하게 되므로 물의 투과성을 향상시키기 위해 분리막의 친수성이 높아야 한다. 또한, 물이 투과함에 있어서 분리막이 저항체가 되므로 물이 투과하는 유로를 가능한 짧게 하는 것이 바람직하다. 따라서 분리막의 두께가 얇은 것이 높은 수투과량을 유지하는데 바람직하나, 이와 동시에 삼투압을 견딜 정도의 충분한 두께가 요구한다.

[0004] 또한, 정삼투막에서는 내부농도분극(internal concentration polarization)이 발생하여 수투과도를 심각하게 감소시킬 수 있기 때문에 내부농도분극을 최소화할 수 있는 분리막을 제조하여야 하며, 이를 위해서는 분리막의 두께와 굴곡도(Tortuosity)를 최소화하고 기공도를 크게 하여야 한다. 상기와 같이 내부농도 분극이 최소화된 정삼투막은 낮은 농도의 공급액부(Feed solution)와 높은 농도의 유도용액(Draw solution)의 사이에 위치하여 두 용액간의 삼투압차에 의해 낮은 농도의 공급액부에 존재하는 용매가 높은 농도의 유도용액으로 이동이 일어나게 하며, 공급액부에 존재하는 용질의 투과를 억제함과 동시에, 유도용액 내에 존재하는 용질의 역방향 투과도 억제함으로써 두 용액간의 높은 삼투압을 유지시킬 수 있어 수투과가 지속적으로 발생하도록 한다.

[0005] 한편, 종래의 정삼투막 제조 방법으로,

[0006] 대한한국공개특허 제2011-0121061호에서는 해수담수용 정삼투막 및 그 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 부직포층, 친수성 고분자층 및 폴리아미드층이 순차 적층된 구조의 정삼투막을 제공하고 있다. 그러나, 상기 정삼투막은 시트형태로서 상기 분리막을 이용하여 제조된 나권형 모듈(Spiral wound module)은 증공사형에 비해 오염제거가 어렵고, 특히 외부농도분극(External concentration polarization)을 제어하기 어려운 문제가 있다. 또한, 부직포층 상부로 친수성 고분자를 적층하여 지지층을 형성한 후, 상기 지지층 상부로 폴리아미드 활성층을 적층하기 위해 계면중합을 추가적으로 수행해야 하는 등 제조공정이 복잡하며, 제조시간과 제조단가가 높은 문제가 있다.

[0007] 대한민국공개특허 제2012-0007276호에서는 고유량 정삼투 분리막 및 그 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 정삼투막의 유량향상과 역삼투 방향으로 유도용액 용질의 확산을 방지하기 위하여 부직포 및 고분자층으로 이루어진 지지체상에 폴리아미드층을 형성하되, 상기 폴리아미드층이 폴리아민염 화합물 0.01 내지 2 중량%가 첨가된 다관성능 아민염, 또는 알킬화된 지방족 아민 함유 수용액과 다관성능 산할로겐화합물 함유 유기용액층

을 계면중합하여 형성된 정삼투막을 제공하고 있다. 그러나, 상기 정삼투막 역시 시트형태로 제조되며, 계면중합을 수행하는 등 공정이 복잡한 문제가 있다. 또한, 폴리아민염 등을 추가로 첨가함에 따라 미반응물로 인한 환경문제가 발생하는 문제가 있다.

[0008] 대한민국등록특허 제10-990168호에서는 정삼투막 및 그 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 삼투막 틀에 비셀룰로오스계 폴리머와 유기용매 및 기공유도제가 혼합된 고분자 용액(Dope solution)을 도포한 후 물에 침지하여 정삼투막을 제조하는 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 상기 제조방법으로는 시트형태의 정삼투막이 제조되며, 지지체의 상하부 및 내부에 고분자 용액이 침투함으로써 제조된 정삼투막이 낮은 수투과도를 나타내는 문제가 있다.

[0009] 대한민국공개특허 제2012-0009820호에서는 아세틸화된 알킬 셀룰로오스를 이용한 정삼투용 분리막 및 이의 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 아세틸화된 알킬 셀룰로오스를 다공성 지지체로 제조한 후 상기 지지체 상부로 폴리아미드를 코팅하여 정삼투용 분리막을 제조하고 있다. 그러나, 상기 제조방법은 지지체를 제조한 후 지지체 상으로 다시 폴리아미드층을 코팅하는 등 제조공정이 복잡한 문제가 있다.

[0010] 이에 본 발명자들은 정삼투막용 분리막 제조에 대하여 연구하던 중, 내부농도분극을 최소화할 수 있는 얇은 두께를 가지며, 분리막으로 작용하는 삼투압을 버틸 수 있도록 기계적 강도를 부여하는 지지층을 포함하는 정삼투용 복합 중공사막을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 본 발명의 목적은 정삼투용 복합 중공사막, 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0013] 중공(hollow)의 관형 지지층, 및
- [0014] 상기 지지층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 지지층을 둘러싸는 분리활성층으로 이루어지되,
- [0015] 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,
- [0016] 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은
- [0018] 중공(hollow)의 관형 분리활성층, 및
- [0019] 상기 분리활성층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 분리활성층을 둘러싸는 지지층으로 이루어지되,
- [0020] 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,
- [0021] 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막을 제공한다.
- [0022] 나아가, 본 발명은
- [0023] 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제1고분자 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0024] 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제2고분자 용액을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0025] 상기 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들과, 내부응고제를 삼중노즐을 통해 외부응고조로 동시에 방사하는

단계(단계 3)를 포함하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0026] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막은 수투과도가 우수하고 내오염성이 뛰어나며, 치밀한 기공으로 배제율이 높은 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 분리활성층 및 높은 기계적 강도와 내화확성을 갖는 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 지지층으로 이루어짐에 따라, 종래의 정삼투막보다 내부농도분극이 최소화되고, 높은 수투과도를 유지하며, 유도용액의 용질 역확산을 최소화하면서, 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 상기 중공사막은 해수, 염수, 하수 및 폐수 등은 수처리 공정에 적용될 수 있으며, 특히 담수화 공정에 적용할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 단면을 개략적으로 나타낸 그림이고;  
 도 3은 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법에 이용되는 삼중노즐의 단면을 나타낸 그림이고;  
 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법에 이용되는 삼중노즐을 개략적으로 나타낸 그림이고;  
 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 정삼투용 복합 중공사막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 본 발명은  
 [0029] 중공(hollow)의 관형 지지층, 및  
 [0030] 상기 지지층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 지지층을 둘러싸는 분리활성층으로 이루어지되,  
 [0031] 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,  
 [0032] 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막을 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은  
 [0034] 중공(hollow)의 관형 분리활성층, 및  
 [0035] 상기 분리활성층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 분리활성층을 둘러싸는 지지층으로 이루어지되,  
 [0036] 상기 분리활성층은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고,  
 [0037] 상기 지지층은 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 정삼투용 복합 중공사막을 제공한다.

[0038] 본 발명에 따른 상기 정삼투용 복합 중공사막들의 단면을 도 1 및 도 2에 나타내었으며, 도 및 도 2를 참고하여 본 발명의 중공사막들을 상세히 설명한다.

[0039] 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 중공사막은 중공의 관형 지지층(110)과, 상기 관형 지지층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 상기 지지층을 둘러싸는 분리활성층(100)으로 이루어질 수 있거나,  
 [0040] 또는 중공의 분리활성층(100)과, 상기 분리활성층의 외주면에 동심원 상으로 구비되어 상기 분리활성층을 둘러싸는 지지층(110)으로 이루어질 수 있다.

[0041] 이때, 상기 분리활성층(100)은 셀룰로오스계 고분자를 포함하고, 상기 지지층(110)은 비셀룰로오스계 고분자를 포함한다.

- [0042] 상기 셀룰로오스계 고분자는 수투과도가 우수하고 내오염성이 뛰어난 특성이 있으며, 상기 분리활성층(100)이 셀룰로오스계 고분자를 포함함에 따라 분리활성층의 수투과도 및 내오염성이 향상될 수 있다.
- [0043] 상기 셀룰로오스계 고분자로는 아세틸화 알킬 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 프로프리아네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세틸프로피오네이트, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 디부티레이트, 셀룰로오스 트리부티레이트 등이 있고, 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 히드록시기, 히드록시프로필기 등이 될 수 있으며, 상기 분리활성층은 1종 이상의 상기 셀룰로오스계 고분자를 포함할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 비셀룰로오스계 고분자는 지지층(110)으로 기계적 강도 및 내화학성을 부여하기 위한 것으로, 상기 지지층(110)이 비셀룰로오스계 고분자를 포함함에 따라 지지층의 기계적 강도 및 내화학성이 향상될 수 있다.
- [0045] 상기 비셀룰로오스계 고분자로는 폴리설푼(Polysulfone), 폴리에테르설푼(Polyethersulfone), 폴리아릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설파이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에테르케톤(Polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르이미드(Polyetherimide), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride) 등이 있으며, 상기 지지층은 1종 이상의 비셀룰로오스계 고분자를 포함할 수 있다. 그러나, 상기 비셀룰로오스계 고분자가 이에 제한되는 것은 아니며, 지지층의 기계적 강도 및 내화학성을 향상시킬 수 있는 고분자를 적절히 선택하여 포함할 수 있다.
- [0046] 한편, 상기 복합 중공사막은 제조공정에 따라 분리활성층(100)에 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연, 황산마그네슘 등의 무기염이 일부 잔류할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 지지층(110)으로는 폴리에틸렌글리콜(Polyethyleneglycol), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide), 덱스트란(Dextrane), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate) 등의 친수성 고분자; 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연, 황산마그네슘 등의 무기염이 일부 잔류할 수 있다.
- [0048] 그러나, 상기 분리활성층 및 지지층에 잔류할 수 있는 무기염 및 친수성 고분자는 제조공정에 사용된 물질 중 일부가 잔류하는 것으로, 상기 무기염 및 친수성 고분자가 본 발명의 복합 중공사막에 반드시 포함되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막에 있어서, 중공(hollow)의 내경은 50 내지 5000  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 상기 중공의 내경이 50  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 작은 내경으로 인해 발생하는 압력손실이 발생하여 이에 따라 중공사막의 끝단까지 압력이 미치지 못하는 문제가 있으며, 상기 중공의 내경이 5000  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 중공의 내경이 과도하게 큼에 따라 삼투압을 견디지 못하고 찌그러지는 문제가 발생하고, 높은 유량으로 인한 에너지 소비가 크고 단위 모듈당 처리할 수 있는 막면적이 작아서 경제성이 현저히 감소하는 문제가 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막에 있어서, 분리활성층(100)의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며,
- [0051] 중공사막 전체 즉, 분리활성층(100)과 지지층(110)의 두께 합은 50 내지 1000  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 분리활성층의 두께가 1  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 장기 사용시 분리활성층이 쉽게 손상되어 정삼투막의 기능을 상실하는 문제가 있으며, 분리활성층의 두께가 100  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 물이 투과하는 유로가 길어짐에 따라 수투과도가 저하되는 문제가 있다.
- [0053] 또한, 중공사막 전체의 두께가 50  $\mu\text{m}$  미만인 경우에는 중공사막의 기계적 강도가 저하되는 문제가 있으며, 중공사막 전체의 두께가 1000  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 물이 투과하는 유로가 길어짐에 따라 역시 수투과도가 저하되고 지나치게 높은 생산비를 유발하는 문제가 있다.



- [0054] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막은 전술한 바와 같이, 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 분리활성층 및 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 분리활성층으로 이루어지며, 내부농도분극이 최소화되어 높은 수투과도를 유지할 수 있고, 유도용액의 용질 역확산을 최소화할 수 있다. 또한, 상기 지지층에 의해 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있어 막에 가해지는 압력으로 인하여 중공사막이 파손되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명은
- [0056] 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제1고분자 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0057] 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제2고분자 용액을 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0058] 상기 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들과, 내부응고제를 삼중노즐을 통해 외부응고조로 동시에 방사하는 단계(단계 3)를 포함하는 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법을 제공한다.
- [0059] 이하, 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0060] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제1고분자 용액을 제조하는 단계이다.
- [0061] 상기 셀룰로오스계 고분자는 중공사막의 분리활성층을 제조하기 위한 물질로써, 상기 셀룰로오스계 고분자로는 아세틸화 알킬 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 프로프리아네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세틸프로피오네이트, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 디부티레이트, 셀룰로오스 트리부티레이트 등이 있고, 상기 아세틸화 알킬 셀룰로오스의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 히드록시기, 히드록시프로필기 등이 될 수 있으며, 상기 제1고분자 용액은 이러한 셀룰로오스계 고분자를 1종 이상 포함한다.
- [0062] 상기 단계 1에 있어서, 제1고분자 용액의 제조는 셀룰로오스계 고분자를 용매에 용해시켜 수행될 수 있으며, 상기 용매로는 다이옥산류(Dioxanes), 케톤류(ketones), 저급 알콜류(Short chain alcohols) 등을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 또한, 상기 제1고분자 용액은 셀룰로오스계 고분자를 5 내지 20 중량%의 함량으로 포함한다. 상기 제1고분자 용액이 5 중량% 미만의 함량으로 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 경우에는 점도가 과도하게 낮아 제2고분자 용액과의 점도차가 발생하며 이에 따라 방사시 균일한 복층을 형성하기 어렵고, 공극이 크에 따라 제조된 중공사막이 분리능을 나타내기 어려운 문제가 있다. 제1고분자 용액이 20 중량%를 초과하는 함량으로 셀룰로오스계 고분자를 포함하는 경우에는 점도가 과도하게 높음에 따라 방사가 원활하게 수행되지 않고, 균일한 복층을 형성하기 어려우며, 공극율이 작아 투과유속이 과도하게 낮아짐에 따라 분리막 모듈로 적용하더라도 경제성이 저하되는 문제가 있다.
- [0064] 상기 단계 1의 제1고분자 용액은 실온에서 셀룰로오스계 고분자를 용매에 용해시킴에 따라 제조될 수 있으며, 용해를 더욱 원활히 수행하기 위하여 20 내지 100 °C의 온도에서 제조될 수 있으나, 제1고분자 용액의 제조가 상기 온도범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 한편, 상기 단계 1의 제1고분자 용액은 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연, 황산마그네슘 등의 무기염을 1종 이상 더 포함할 수 있다. 상기 무기염은 분리활성층에 기공을 형성시키기 위한 기공생성제로써, 제1고분자 용액이 상기 무기염을 더 포함함에 따라 공극율이 높은 분리활성층을 제조할 수 있으며, 공극율 증가에 따라 분리활성층의 투과유속이 증가될 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 제1고분자 용액은 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 무기염을 포함한다. 제1고분자 용액이 0.1 중량% 미만의 함량으로 무기염을 포함하는 경우에는 무기염에 따른 기공 생성 효과가 나타나지 않는 문제가 있으며, 제1

고분자 용액이 5 중량%를 초과하는 함량으로 무기염을 포함하는 경우에는 과량의 무기염이 첨가됨에 따라 기공이 과도하게 큰 크기로 생성될 수 있고, 용액이 재결정화가 발생하는 문제가 있다.

[0067] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 제2 고분자 용액을 제조하는 단계이다.

[0068] 상기 비셀룰로오스계 고분자는 중공사막의 지지층을 제조하기 위한 물질로써, 상기 비셀룰로오스계 고분자로는 폴리설피온(Polysulfone), 폴리에테르설피온(Polyethersulfone), 폴리아릴레이트(Polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리설피라이드(Polysulfide), 폴리케톤(Polyketone), 폴리에테르케톤(Polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리이미드(Polyimide), 폴리아미드(Polyamide), 폴리아미드-이미드(Polyamide-imide), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에테르이미드(Polyetherimide), 폴리비닐클로라이드(Polyvinylchloride) 등이 있으며, 상기 제2고분자 용액은 1종 이상의 비셀룰로오스계 고분자를 포함할 수 있다. 그러나, 상기 비셀룰로오스계 고분자가 이에 제한되는 것은 아니며, 우수한 기계적 강도 및 내화학성을 부여할 수 있는 고분자를 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0069] 상기 단계 2에 있어서, 제2고분자 용액의 제조는 비셀룰로오스계 고분자를 용매에 용해시켜 수행될 수 있으며, 상기 용매로는 다이옥산류(Dioxanes), 케톤류(ketones), 저급 알콜류(Short chain alcohols) 등을 이용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 또한, 상기 제2고분자 용액은 비셀룰로오스계 고분자를 10 내지 30 중량%의 함량으로 포함한다. 상기 제2고분자 용액이 10 중량% 미만의 함량으로 비셀룰로오스계 고분자를 포함하는 경우에는 제조되는 지지층의 기계적 강도가 낮아 쉽게 파손 또는 변형될 수 있고, 공극이 크에 따라 중공사막이 분리능을 나타내기 어려운 문제가 있다. 또한, 제2고분자 용액이 30 중량%를 초과하는 함량으로 포함하는 경우에는 점도가 과도하게 높음에 따라 방사가 원활하게 수행되지 않고, 공극율이 작아 투과유속이 과도하게 낮아짐에 따라 분리막 모듈로 적용하더라도 경제성이 저하되는 문제가 있다.

[0071] 한편, 상기 단계 2의 제2고분자 용액은 염화리튬, 염화마그네슘, 염화아연, 황산마그네슘 등의 무기염을 1종 이상 더 포함할 수 있다. 상기 무기염은 지지층에 기공을 형성시키기 위한 기공생성제로써, 제2고분자 용액이 상기 무기염을 더 포함함에 따라 공극율이 높은 지지층을 제조할 수 있으며, 공극율 증가에 따라 지지층의 투과유속이 증가될 수 있다.

[0072] 이때, 상기 제2고분자 용액은 0.1 내지 5 중량%의 함량으로 무기염을 포함한다. 제2고분자 용액이 0.1 중량% 미만의 함량으로 무기염을 포함하는 경우에는 무기염에 따른 기공 생성 효과가 나타나지 않는 문제가 있으며, 제1 고분자 용액이 5 중량%를 초과하는 함량으로 무기염을 포함하는 경우에는 과량의 무기염이 첨가됨에 따라 기공이 과도하게 큰 크기로 생성될 수 있고, 용액이 재결정화가 발생하는 문제가 있다.

[0073] 또한, 상기 단계 2의 제2고분자 용액은 폴리에틸렌글리콜(Polyethyleneglycol), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide), 텍스트란(Dextrane), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate) 등의 친수성 고분자를 1종 이상 더 포함할 수 있으며, 상기 제2고분자 용액이 친수성 고분자를 더 포함함에 따라 제조되는 지지층의 친수성이 향상될 수 있다.

[0074] 이때, 상기 제2고분자 용액은 1 내지 10 중량%의 함량으로 친수성 고분자를 포함한다. 상기 제2고분자 용액이 1 중량% 미만의 함량으로 친수성 고분자를 포함하는 경우에는 지지층의 친수성 향상 효과가 낮은 문제가 있으며, 제2고분자 용액이 10 중량%를 초과하는 함량으로 친수성 고분자를 포함하는 경우에는 정삼투막의 기계적 강도가 현저히 약화되고 내약품성이 감소하여 정삼투용 중공사막으로 사용하기에는 부적합한 문제가 있다.

[0075] 한편, 상기 친수성 고분자는 중공사막 제조에 적합한 중량평균 분자량을 갖는다. 즉, 상기 친수성 고분자의 중량평균 분자량은 중공사막 제조의 중요한 공정 조건의 하나로써, 분자량이 과도하게 큰 경우에는 용액의 점도가

높아져 방사가 원활하게 수행되지 않고, 공극율이 작아 투과유속이 과도하게 낮아지는 반면, 지지층의 기계적 강도는 증가될 수 있다.

- [0076] 따라서, 상기 친수성 고분자의 중량평균 분자량을 적절히 제어하는 것이 바람직하며, 일례로 폴리비닐피롤리돈의 경우 중량평균 분자량이 6,000 내지 450,000 달톤인 것이 바람직하고, 폴리에틸렌글리콜의 경우 중량평균 분자량이 200 내지 35,000 달톤인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니며, 공정조건을 고려하여 적절한 수준의 분자량을 갖는 친수성 고분자를 이용할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 정삼투용 복합 중공사막의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들과, 내부응고제를 삼중노즐을 통해 외부응고조로 동시에 방사하는 단계이다.
- [0078] 고분자 수지를 이용하여 중공사막을 제조하는 방법으로는 용매유도 상분리법(Non-solvent phase separation method), 열유도 상분리법(Thermally phase separation method), 연신법(Stretching method), 소결법(Sintering method), 트랙-에칭법(Track-etching method) 등이 있으며, 상기 단계 3에서는 용매유도 상분리법을 통해 중공사막을 제조한다. 이를 위해, 상기 단계 3에서는 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들과 내부응고제를 삼중노즐을 통해 방사하여 중공사막을 제조한다.
- [0079] 이때, 단계 1 및 2에서 제조된 고분자 용액들은 방사되기 전, 용액 속에 남아 있는 기포를 제거하기 위해 감압 등의 방법으로 탈기가 수행될 수 있으며, 탈기된 고분자 용액은 용액 중에 있을 불순물, 특히 미용해된 고분자나 탄화된 고분자 등을 포함하는 고형의 불순물을 제거하기 위해 금속 메쉬 등을 이용하여 필터링될 수 있으나, 본 발명의 제조방법이 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 탈기 및 필터링은 고분자 용액의 상태를 확인하여 선택적으로 수행될 수 있다.
- [0080] 한편, 상기 단계 3의 내부응고제로는 일반적으로 비용매가 사용되지만, 경우에 따라 비용매, 양용매 등이 혼합되거나 저분자 유기물질이 혼합된 혼합용매가 사용될 수 있다. 또한, 외부응고조에는 비용매, 바람직하게는 물이 저장되어 있으며, 외부응고조에 저장된 비용매의 온도는 중공사막의 0 내지 80 ℃인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 또한, 상기 제1고분자 용액은 20 내지 100 ℃의 온도로 방사되는 것이 바람직하고, 제2고분자 용액은 20 내지 150 ℃의 온도로 방사되는 것이 바람직하며, 용매의 끓는점 이하에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 이때, 제1고분자 용액과 제2고분자 용액 간의 온도차이가 30 ℃이상인 경우 제조된 중공사막의 분리활성층과 지지층의 계면에서 접착성이 저하됨에 따라 박리현상이 발생할 수 있어 상기 고분자 용액들의 온도를 적절히 제어하여 방사를 수행한다.
- [0082] 상기 단계 3의 삼중노즐은 그 형태가 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 도 3 내지 5에 나타난 바와 같이 노즐의 가장 중심부에 구비되는 제1노즐; 상기 제1노즐의 외주면에 구비되는 제2노즐; 및 상기 제2노즐의 외주면에 구비되는 제3노즐;로 이루어지는 형태로 이루어질 수 있다.
- [0083] 이때, 도 4 및 도 5를 참조하면, 상기 삼중노즐은 내부응고제가 주입되며, 노즐의 가장 중심부에 구비되는 제1노즐;
- [0084] 제1고분자 용액이 주입되며, 상기 제1노즐의 외주면에 구비되는 제2노즐; 및
- [0085] 제2고분자 용액이 주입되며, 상기 제2노즐의 외주면에 구비되는 제3노즐;로 이루어지거나, 또는
- [0086] 내부응고제가 주입되며, 노즐의 가장 중심부에 구비되는 제1노즐;
- [0087] 제2고분자 용액이 주입되며, 상기 제1노즐의 외주면에 구비되는 제2노즐; 및
- [0088] 제1고분자 용액이 주입되며, 상기 제2노즐의 외주면에 구비되는 제3노즐;로 이루어질 수 있으며, 상기 삼중노즐로 공급되는 고분자 용액에 따라 제조되는 중공사막의 구조를 변경할 수 있다.
- [0089] 상기 단계 3에 있어서, 삼중노즐을 통해 방사된 내부응고제, 제1고분자 용액 및 제2고분자 용액은 표면 젤화에

의해 젤 상태 중공사로서 외부응고조로 공급되며, 상기 외부응고조 내에 저장된 비용매가 중공사로 성형된 고분자 수지 용액으로 침투하여 고분자와 용매의 분리를 발생시키고, 궁극적으로 고분자 용액을 고화시켜 고체상의 중공사막이 제조된다. 이때, 고분자 용액은 고화되기 직전에 고분자와 용매가 불안정 상태로 존재하며, 부분적으로 고분자 액상과 용매의 상분리, 즉, 액체-액체 상분리(Liquid-liquid demixing)가 발생하여 용매가 비용매로 대체되며, 이에 따라 중공사막 내에 공극이 생성된다.

[0090] 한편, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 제조된 중공사막을 50 내지 80 °C의 온도로 열수처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계 3까지 수행되어 제조된 정삼투용 복합 중공사막은 그 내부에 용매와 유리된 불순물이 존재하여 중공사막이 불안정한 상태를 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 용매와 불순물을 제거하는 동시에 분리막의 안정화를 위해 열수처리 단계를 수행할 수 있으며, 상기 열수처리는 50 내지 80 °C의 온도에서 24시간 내지 72시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 열수처리 조건이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 나아가, 본 발명은

[0092] 상기 정삼투용 복합 중공사막을 포함하는 분리막 모듈을 제공한다.

[0093] 본 발명에 따른 분리막 모듈은 상기 정삼투용 복합 중공사막을 포함함에 따라, 정수처리, 하수처리, 하수 재이용, 해수담수화 전처리 공정 등에 사용할 경우 높은 파단강도를 가짐으로써 가혹한 조건에서도 분리막 모듈이 파단되거나 손상되는 문제를 방지할 수 있어 장기간 사용할 수 있으며, 이에 따라 우수한 경제성을 나타낼 수 있다.

[0094] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0095] <실시예 1> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 1

[0096] 단계 1 : 셀룰로오스 아세테이트 8 중량%, 1,4-다이옥산 52 중량% 및 아세톤 40 중량%의 함량인 혼합액을 이중 자켓으로 보온되고 가열 장비가 부착된 도프 탱크에 투입한 후 25 °C의 온도에서 셀룰로오스 아세테이트를 용해시켜 제1고분자 용액을 제조하였다.

[0097] 단계 2 : 폴리에테르설피론 25 중량% 및 디메틸아세트아미드 75 중량%의 함량인 혼합액을 이중 자켓으로 보온되고 가열 장비가 부착된 도프탱크에 투입한 후 80 °C의 온도에서 폴리에테르설피론을 용해시켜 제2고분자 용액을 제조하였다.

[0098] 단계 3 : 상기 단계 1 및 2에서 제조된 고분자용액들 각각을 도프 탱크에 설치된 감압기를 이용하여 2시간 동안 탈기를 수행하였고, 디스크 형태의 금속 메쉬를 통과하여 용액 중에 존재할 수 있는 고형물을 사전에 제거하였으며, 물 50 중량%와 디메틸아세트아미드 50 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하였다.

[0099] 탈기가 수행된 고분자 용액들과, 내부응고제는 도 4에 나타낸 바와 같이, 삼중노즐의 제1 내지 제3 노즐로 이송하였으며, 상기 고분자 용액들과 내부응고제를 삼중노즐을 통해 외부응고조로 방사함으로써 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다. 제조된 중공사막은 외부응고조에서 완전히 고화된 후 외부응고조와 연결된 권취기로 이송되어 권취하였다. 이때, 제1고분자 용액은 60 °C, 제2고분자 용액은 80 °C, 내부응고제는 실온으로 삼중노즐로 이송되었으며, 삼중노즐과 외부응고조간의 거리(Air Gap)는 10 cm로 설정하였으며, 외부응고조 내에는 10 °C의 순수한 물을 저장하여 중공사막을 제조하였다.

[0100] 상기 권취기에서 권취된 상기 중공사막은 묽음으로 절단되어 60 °C 온도인 열수에서 72시간 동안 열수처리 되었으며, 상기 열수 처리를 통해 중공사막을 안정화시켰다.

- [0101] <실시예 2> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 2
- [0102] 상기 실시예 1의 단계 3에서 탈기가 수행된 고분자 용액들과, 내부응고제를 도 5에 나타낸 바와 같이, 삼중노즐의 제1 내지 제3 노즐로 이송한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.
- [0103] <실시예 3> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 3
- [0104] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 아세테이트 7 중량%, 셀룰로오스 트리아세테이트 8 중량%, 1,4-다이옥산 50 중량% 및 아세톤 35 중량%의 혼합액을 이용하여 60 의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,
- [0105] 단계 2에서 폴리에테르설폰 25 중량%, 리튬클로라이드 5 중량%, 분자량이 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 5 중량% 및 디메틸포름아미드 용매 65 중량%의 혼합액을 이용하여 80 의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,
- [0106] 단계 3에서 물 50 중량%와 디메틸포름아미드 50 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.
- [0107] <실시예 4> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 4
- [0108] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 아세테이트 7 중량%, 셀룰로오스 트리아세테이트 8 중량%, 1,4-다이옥산 50 중량%, 아세톤 35 중량% 및 리튬클로라이드 2중량%의 혼합액을 이용하여 60 ℃의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,
- [0109] 단계 2에서 폴리에테르설폰 25 중량%, 분자량이 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 5 중량%, 분자량이 19,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 5 중량% 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 65 중량%의 혼합액을 이용하여 80 ℃의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,
- [0110] 단계 3에서 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하고, 외부응고조의 온도는 5 ℃를 유지하고 에어갭은 5 cm로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.
- [0111] <실시예 5> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 5
- [0112] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 트리아세테이트 15 중량%, 1,4-다이옥산 57 중량%, 아세톤 20 중량%, 메탄올 8중량% 및 리튬클로라이드 2중량%의 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,
- [0113] 단계 2에서 폴리에테르설폰 25 중량%, 분자량이 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 5 중량%, 분자량이 19,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 5 중량%, 리튬클로라이드 3 중량% 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 62 중량%의 혼합액을 이용하여 110 ℃의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,
- [0114] 단계 3에서 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하고, 외부응고조의 온도는 5 ℃를 유지하고, 에어갭은 5 cm로 하며, 제2고분자 용액의 방사온도를 110 ℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.
- [0115] <실시예 6> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 6
- [0116] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 트리아세테이트 15 중량%, 1,4-다이옥산 57 중량%, 아세톤 20 중량%, 메탄올 8 중량% 및 리튬클로라이드 2중량%의 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,
- [0117] 단계 2에서 폴리비닐리덴플루오라이드 30 중량%, 분자량이 600 달톤인 폴리에틸렌글리콜 7 중량%, 분자량이 19,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 8 중량%, 리튬클로라이드 5 중량% 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-

pyrrolidone, NMP) 용매 50 중량%의 혼합액을 이용하여 110 ℃의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,

[0118] 단계 3에서 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 제2고분자용액의 방사온도를 100 ℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.

[0119] <실시예 7> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 7

[0120] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 아세테이트 13 중량%, 1,4-다이옥산 50 중량%, 아세톤 14 중량%, 메탄올 10 중량%, 에틸렌글리콜 10 중량% 및 리튬클로라이드 3 중량%의 혼합액을 이용하여 60 ℃의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,

[0121] 단계 2에서 폴리비닐리덴플루오라이드 30 중량%, 분자량이 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 8 중량%, 분자량이 30,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 6 중량%, 리튬클로라이드 6 중량% 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 50 중량%의 혼합액을 이용하여 100 ℃의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,

[0122] 단계 3에서 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 제2고분자 용액의 방사온도를 100 ℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.

[0123] <실시예 8> 정삼투용 복합 중공사막의 제조 8

[0124] 상기 실시예 1의 단계 1에서 치환도 2.0의 아세틸화된 메틸셀룰로오스 12 중량%, 1,4-다이옥산 58 중량%, 아세톤 20 중량%, 메탄올 10 중량%의 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 제1고분자 용액을 제조한 것과,

[0125] 단계 2에서 고밀도폴리에틸렌 25 중량%, 분자량이 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 10 중량%, 분자량이 19,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 5 중량%, 리튬클로라이드 5 중량% 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 55 중량%의 혼합액을 이용하여 100 ℃의 온도에서 제2고분자 용액을 제조한 것과,

[0126] 단계 3에서 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제를 제조하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 제2고분자용액의 방사온도를 100 ℃로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 정삼투용 복합 중공사막을 제조하였다.

[0127] <비교예 1> 정삼투용 중공사막의 제조 1

[0128] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 트리아세테이트 15 중량 %, 1,4-다이옥산 55 중량%, 아세톤 30 중량%의 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 고분자 용액을 제조한 후, 순수한 물을 내부응고제로 이용하여 이중노즐을 통해 고분자 용액과 내부응고제를 분사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 중공사막을 제조하였다.

[0129] <비교예 2> 정삼투용 중공사막의 제조 2

[0130] 상기 실시예 1의 단계 1에서 셀룰로오스 아세테이트 15 중량 %, 1,4-다이옥산 55 중량%, 아세톤 30 중량%의 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 고분자 용액을 제조한 후, 순수한 물을 내부응고제로 이용하여 이중노즐을 통해 고분자 용액과 내부응고제를 분사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 중공사막을 제조하였다.

[0131] <비교예 3> 정삼투용 중공사막의 제조 3

[0132] 상기 실시예 1의 단계 1에서 폴리설펜 20 중량 %, 분자량 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 5 중량%, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 73 중량% 및 리튬클로라이드 2 중량% 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 고분자 용액을 제조한 후, 물 40중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를

혼합하여 내부응고제로 이용하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 이중노즐을 통해 고분자 용액과 내부응고제를 분사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 중공사막을 제조하였다.

[0133] <비교예 4> 정삼투용 중공사막의 제조 4

[0134] 상기 실시예 1의 단계 1에서 폴리에테르실폰 20 중량 %, 분자량 400 달톤인 폴리에틸렌글리콜 5 중량%, 디메틸포름아미드 용매 70 중량% 및 리튬클로라이드 5 중량% 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 고분자 용액을 제조한 후, 물 40 중량%와 디메틸포름아미드 60 중량%를 혼합하여 내부응고제로 이용하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 이중노즐을 통해 고분자 용액과 내부응고제를 분사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 중공사막을 제조하였다.

[0135] <비교예 5> 정삼투용 중공사막의 제조 5

[0136] 상기 실시예 1의 단계 1에서 폴리비닐리덴플루오라이드 20 중량 %, 분자량 19,000 달톤인 폴리비닐피롤리돈 5 중량%, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 70 중량% 및 리튬클로라이드 5 중량% 혼합액을 이용하여 50 ℃의 온도에서 고분자 용액을 고분자 용액을 제조한 후, 물 40 중량%와 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 60 중량%를 혼합하여 내부응고제로 이용하고, 외부응고조의 온도는 3 ℃를 유지하며 이중노즐을 통해 고분자 용액과 내부응고제를 분사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 중공사막을 제조하였다.

[0137] <실험예 1> 주사전자현미경 분석

[0138] 상기 실시예 1에서 제조된 정삼투용 복합 중공사막을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0139] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 정삼투용 복합 중공사막의 단면 일부를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 지지층의 외주면에 분리활성층이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 이때, 제조된 중공사막은 중공의 내경이 평균 0.7 cm, 중공사막의 두께가 평균 0.25 cm, 분리활성층의 평균 두께가 40 μm로 나타났다.

[0140] <실험예 2> 투과성능 분석

[0141] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 정삼투용 복합 중공사막 내지 정삼투용 중공사막의 투과성능을 비교하기 위해 하기와 같은 투과성능 분석 실험을 실시하였으며, 분석 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0142] 한편, 상기 투과성능 분석실험은 제조된 중공사막(분리막)을 사이에 두고 양쪽에 두 종류의 용액을 채운 후 진행하였으며, 한쪽은 증류수, 다른 한쪽은 유도용액으로 20 중량%의 NaCl 수용액을 사용하였다. 이때, 상기 증류수는 분리막을 투과하여 유도용액 쪽으로 이동하였으며, 투과된 용액의 질량을 측정하여 투과유량을 계산하였다. 또한, 상기 NaCl은 분리막을 투과하여 증류수 쪽으로 이동하였으며, 증류수 쪽에 이동된 염은 전도도(μS/cm)로 나타내었다. 상기 전도도는 전도도측정기(Lamotte 사)를 통해 측정하였다.

표 1

구분	투과유량(L/hr)	역확산염 전도도(μS/cm)
실시예 1	74	5,500
실시예 2	72	3,800
실시예 3	77	5,700
실시예 4	82	6,500
실시예 5	78	5,100
실시예 6	74	4,800
실시예 7	70	4,500
실시예 8	80	5,000
비교예 1	33	9,000

비교예 2	31	8,000
비교예 3	28	54,000
비교예 4	26	67,000
비교예 5	21	74,000

[0144] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 8에서 제조된 복합 중공사막은 역확산염 전도도가 3,800 내지 6,500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 나타났으며, 이는 비교예에서 제조된 중공사막, 특히 비교예 3 내지 5에서 제조된 중공사막의 54,000 내지 74,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에 비해 현저히 낮게 나타남을 알 수 있다.

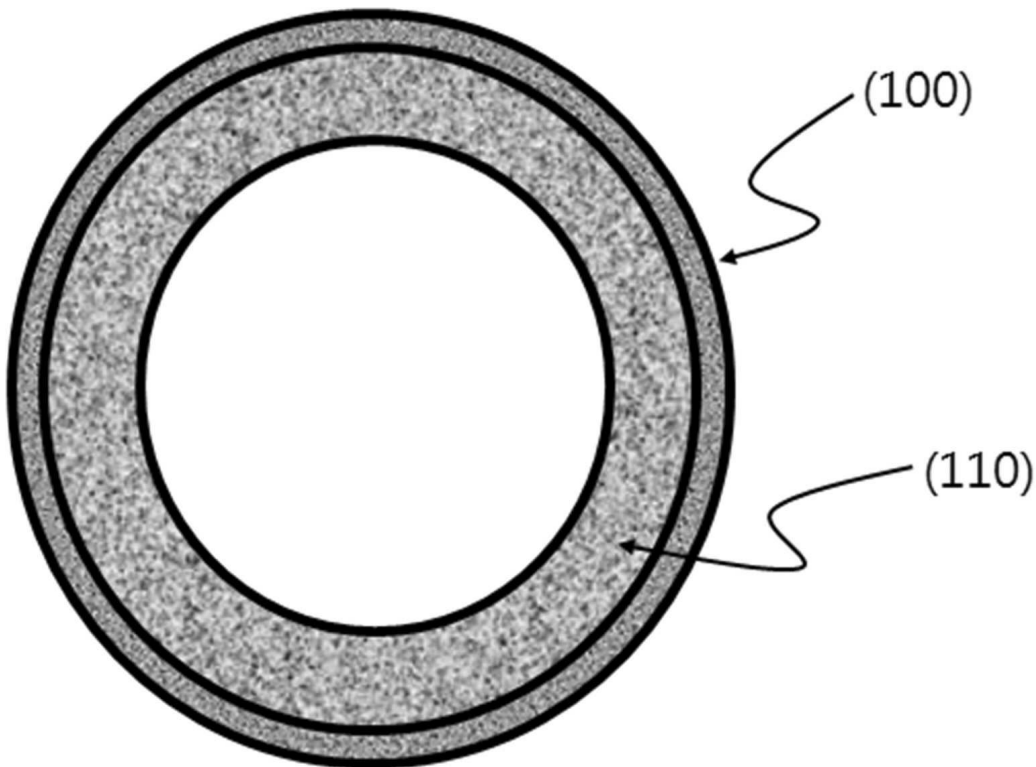
[0145] 또한, 투과유속은 70 내지 82 L/hr 수준으로 비교예 1 내지 5에서 제조된 중공사막의 21 내지 33 L/hr에 비해 매우 높게 나타났다. 이는 투과유량에 영향을 미치는 분리활성층의 두께가 정삼투용 복합 중공사막이 일반 중공사막에 비해 훨씬 얇기 때문이다.

**부호의 설명**

- [0146] 100 : 분리활성층
- 110 : 지지층
- 200 : 제1노즐
- 210 : 제2노즐
- 220 : 제3노즐

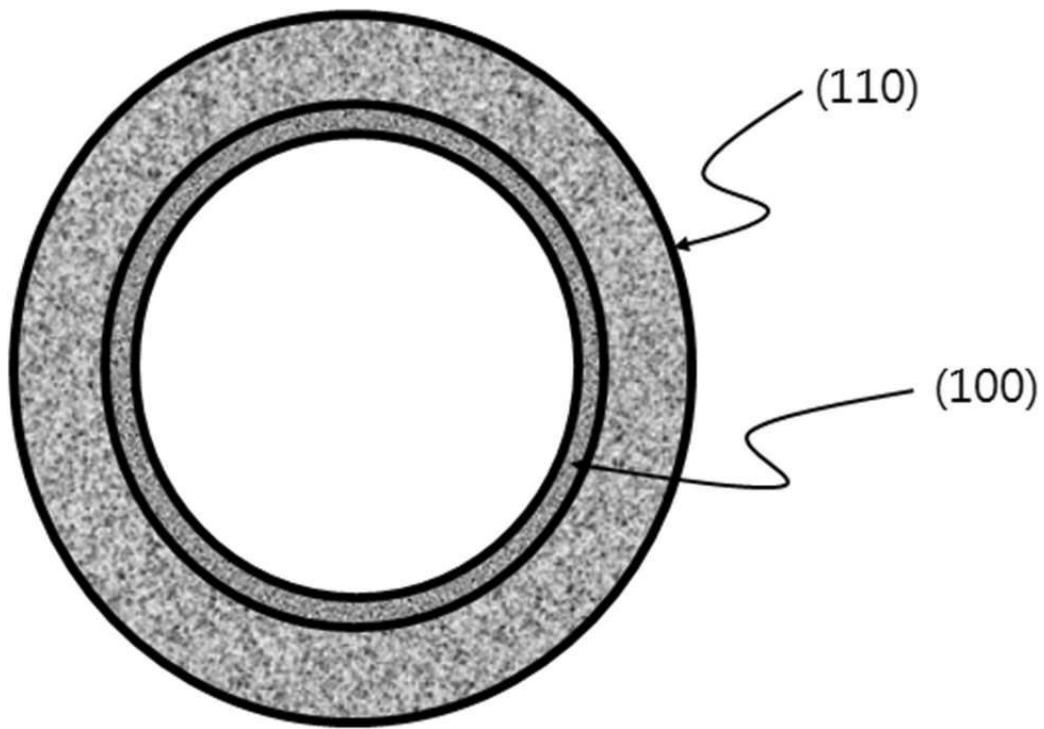
**도면**

**도면1**

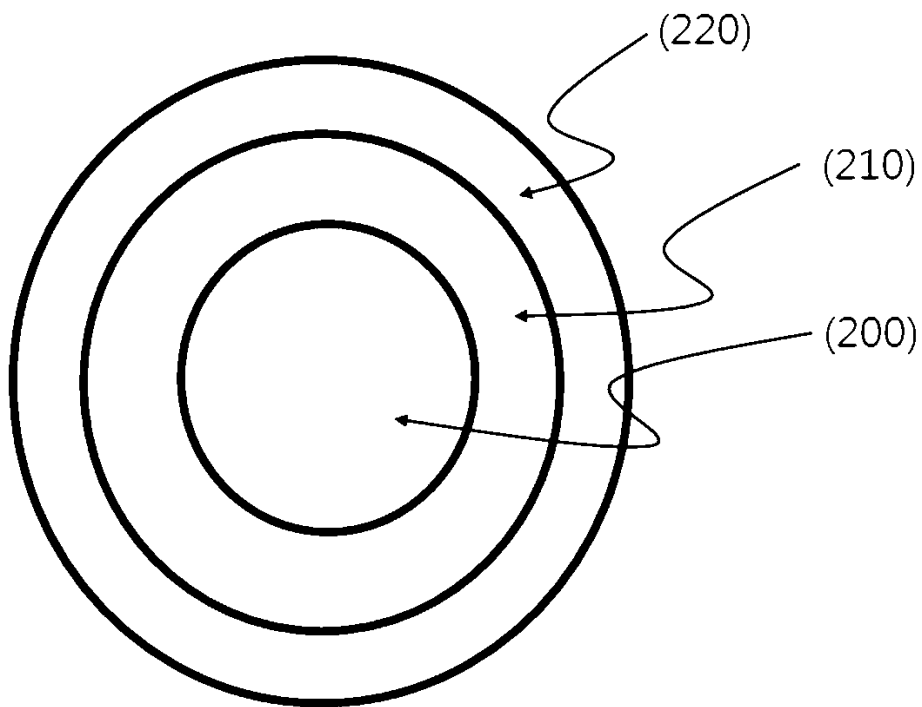




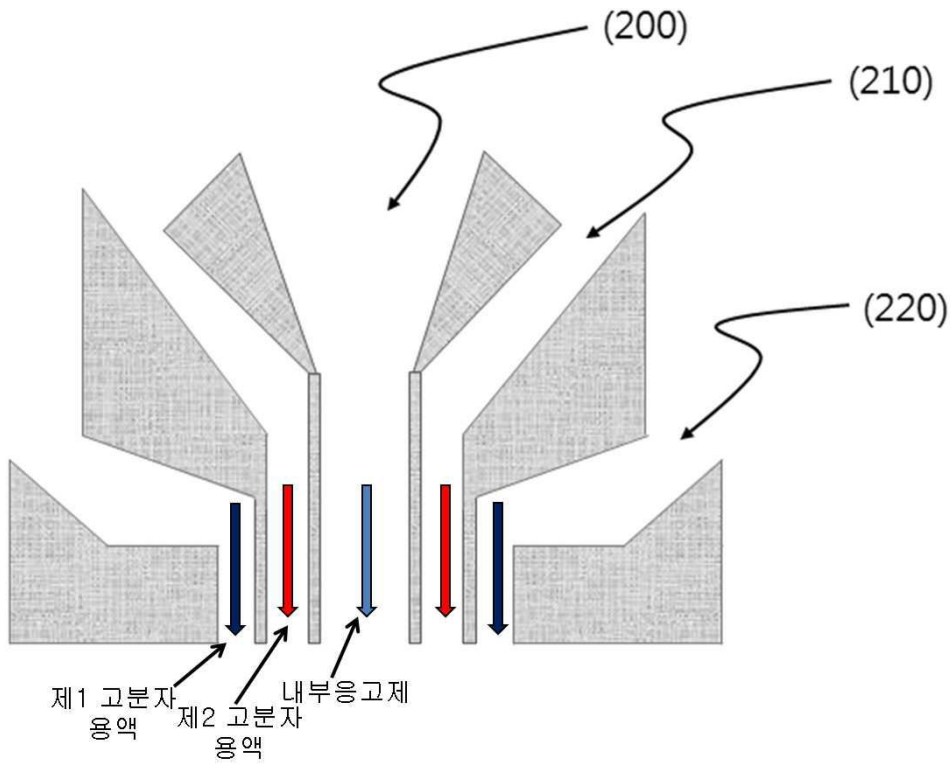
도면2



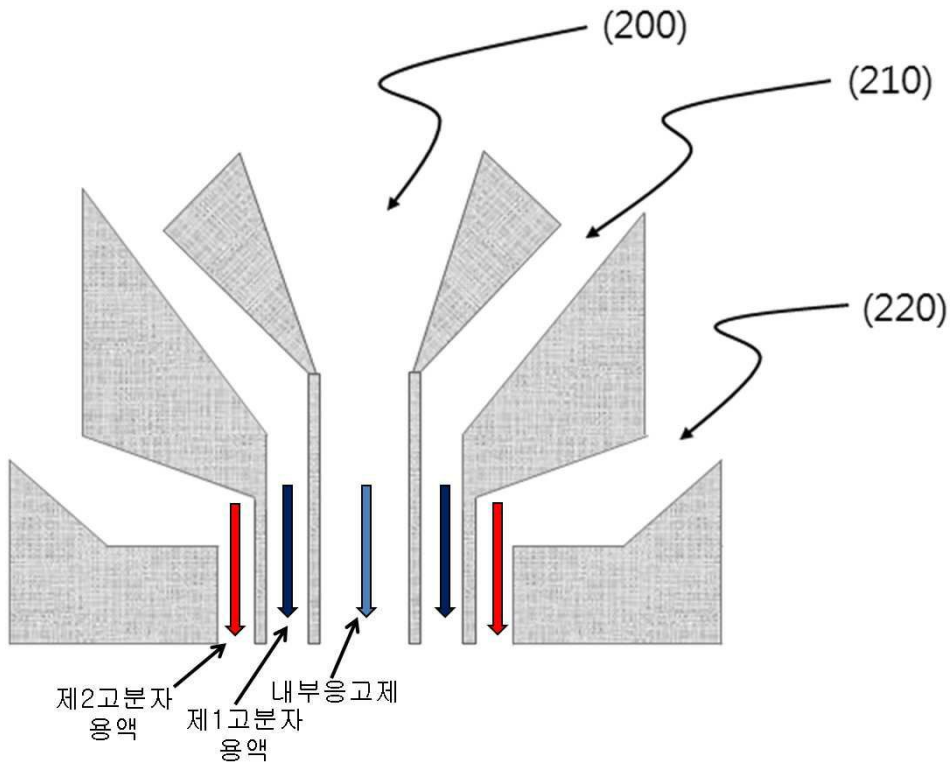
도면3



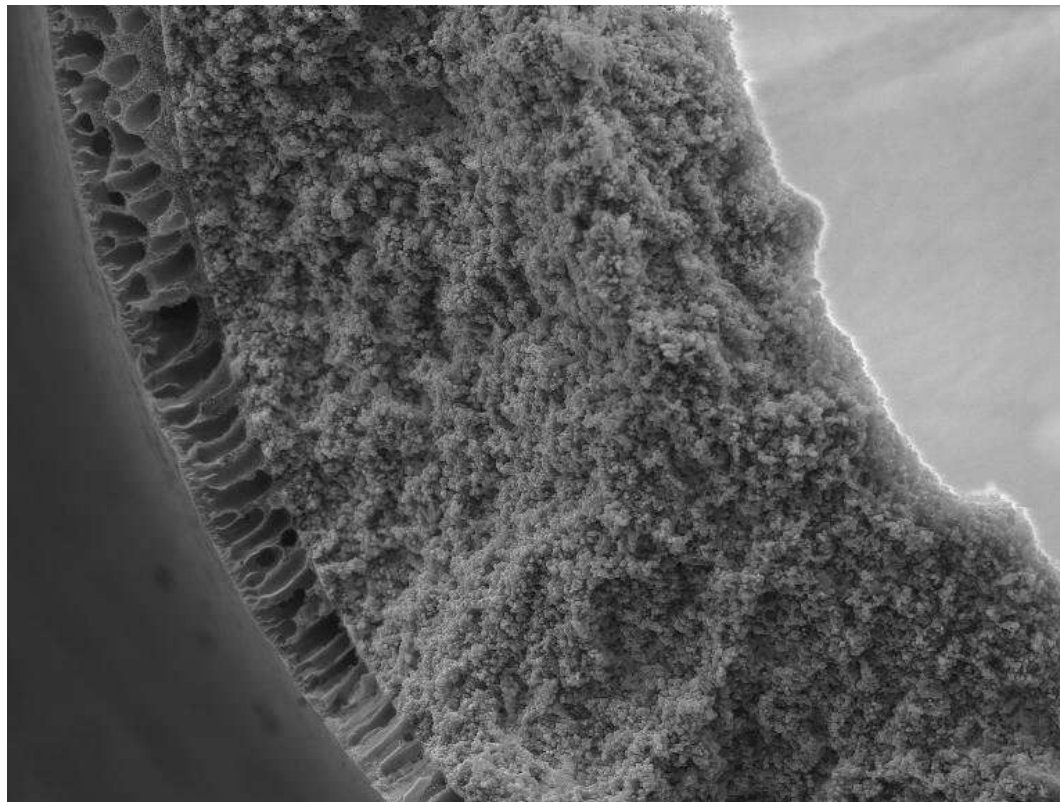
도면4



도면5



도면6



SEM HV: 20.00 kV  
WD: 16.29 mm  
Name: 20120418-HF02-cross-section-500-11

SEM MAG: 500 x  
Det: SE

100  $\mu$ m

VEGA\\ TESCAN

KRICT