



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월03일  
(11) 등록번호 10-1159076  
(24) 등록일자 2012년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 65/08 (2006.01) B01D 65/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0109982  
(22) 출원일자 2010년11월05일  
심사청구일자 2010년11월05일  
(65) 공개번호 10-2012-0048378  
(43) 공개일자 2012년05월15일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100003056 A  
KR1020090034968 A

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
(72) 발명자  
박유인  
대전광역시 유성구 가정로 43, 106동 1101호 (신성동, 한올아파트)  
김범식  
대전광역시 유성구 어은로 57, 115동 206호 (어은동, 한빛아파트)  
(74) 대리인  
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

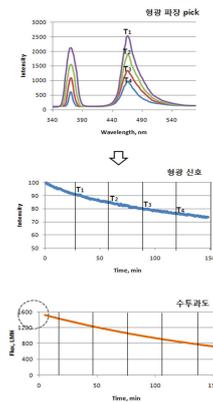
심사관 : 김민조

(54) 발명의 명칭 **형광나노입자가 담지된 분리막의 오염도 측정방법**

**(57) 요약**

본 발명은 분리막의 오염 정도를 측정하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 형광나노입자를 담지한 분리막 표면의 형광 피크 세기 감소를 모니터링함으로써 분리막의 오염 정도를 실시간으로 측정하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 분리막 오염도 측정방법을 이용하는 경우 형광신호를 통한 막 표면 오염(fouling) 정도 분석 및 가능성 타진이 가능하게 되어 수처리 분리막의 세정주기 및 교체시기 진단이 실시간으로 가능하게 되며, 오염층 두께의 정밀한 검측이 가능하여 수처리 공정에서 막 오염 측정 시 유용하게 사용될 수 있다.

**대표도 - 도4**



(72) 발명자

**서정권**

대전광역시 유성구 지족로 362, 반석마을아파트  
3단지 301동 801호 (지족동)

**김인철**

대전광역시 서구 대덕대로 150, 경성큰마을 아파  
트 106동 306호 (갈마동)

**남승은**

대전광역시 유성구 대덕대로 549, 8동 303호 (도  
룡동, 공동관리아파트)

**정윤호**

대전광역시 서구 월평중로 50, 101동 1411호 (월  
평동, 전원아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 192-091-003

부처명 환경부

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 기능성 나노입자 또는 MEMS(Micro Electro-Mechanical Systems)를 이용한 분리막 표면분  
석 및 자가진단용 탐지기술 개발

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2009.06.01 ~ 2011.05.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

형광나노입자를 담지한 분리막을 제조하는 단계;  
 시간이 지남에 따라 상기 분리막 표면에 오염물질이 형성되는 단계; 및  
 분광 분석기를 통해 상기 분리막 표면의 형광 피크 세기 변화를 모니터링하여 오염 정도를 측정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 형광나노입자는 중심체가 CdSe, CdTe 또는 CdS로 이루어진 양자점; 또는 형광증백제인 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 분리막은 PSf, PVDF, PEI, PES 또는 PP인 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막은 수처리용 분리막인 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 3 항 중 선택된 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막의 오염측 측정은 실시간으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 분리막의 오염 정도를 측정하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 형광나노입자를 담지한 분리막 표면의 형광 피크 세기 변화를 모니터링함으로써 분리막의 오염도를 실시간으로 측정하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현재 물을 처리하는 수처리 공정의 경우 높은 효율 및 생산성으로 인하여 분리막 공정(membrane process)을 주로 이용하고 있으며, 이를 통해 우수한 품질의 물을 안정적으로 생산할 수 있다. 그러나 분리막 공정의 경우, 막 오염(membrane fouling)에 따른 물리적/화학적 세정의 필요성 및 주기적인 교체의 필요성은 이러한 막을 통한 수처리 방법의 광범위한 응용에 있어 기술적, 경제적 제한의 요인으로 지적되고 있다. 따라서 막 오염 문제는 수처리 공정에서 기술 및 경제적 효율성을 달성하기 위해 해결되어야 할 가장 중요한 요인으로 작용하고 있다.

[0003] 지난 몇십년 동안 막의 오염 정도는 대부분 투과도(flux) 또는 압력변화(transmembrane pressure measurements) 등을 이용하는 간접 측정방법을 사용하였다. 하지만 이러한 방법들은 막 오염에 의해 성능 저

하가 일어 난 다음 그러한 현상으로 통해 간접적으로 막 오염 정도를 예측하는 방법으로 공정 운전상 적절한 방법이라 할 수 없다. 특히 최근 들어 공정의 효율적인 운전 및 안전성 확보를 위한 유비쿼터스 시스템(ubiquitous system)을 통한 제어 즉, 정확한 운전조건 및 그에 따른 제어 요소들에 대한 정보를 실시간으로 양방향 통신을 통해 수집 및 제어하고자 하는 공정 연구들이 이루어지고 있다. 따라서 막 오염 정도를 직접적인 방법으로 실시간 정확하게 탐지 및 측정을 통한 모니터링 분석 방법의 개발이 요구되어 진다. 이를 위해서는 막에 손상을 가하지 않으며, 막의 오염을 실시간으로 측정 및 분석할 수 있는 방법으로 막 표면에 형성되는 오염층(cake layer)을 탐지 및 관측할 수 있는 새로운 기술이 필요하다.

[0004] 기존의 몇몇 연구들은 막 표면을 모니터링하고 시각화하기 위해 레이저 트라이앵글로메트리(laser triangulometry), 광학 레이저 센서(optical laser sensor), 초음파 타임-도메인 반사측정방법(ultrasonic time-domain reflectometry), 전기 임피던스 분광 분석기(electrical impedance spectroscopy) 또는 광학 현미경(optical microscope)을 사용하였지만 이와 같은 방법들은 단순히 막 오염 현상에 대한 연구를 위한 실험실적 방법으로 실제 분리막을 이용한 수처리 공정에 적용하기엔 부적하다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 이에 본 발명자들은 막 표면의 오염 정도를 보다 쉽고 실시간으로 측정하기 위한 방법을 연구, 노력한 결과, 형광나노입자가 내재되어 있는 분리막을 제조하고 이를 수처리 공정에 사용하는 경우 분광 분석기를 이용한 형광 피크 세기의 감소 측정만으로 실시간으로 오염 정도를 손쉽게 측정할 수 있음을 발견함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서, 본 발명은 형광나노입자를 담지한 분리막의 오염 정도를 실시간으로 측정하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은 형광나노입자를 담지한 분리막을 제조하는 단계; 시간이 지남에 따라 상기 분리막 표면에 오염물질이 형성되는 단계; 및 분광 분석기를 통해 상기 분리막 표면의 형광 피크 세기 변화를 모니터링하여 오염 정도를 측정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막의 오염도 측정방법을 그 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0008] 이러한 본 발명의 분리막 오염도 측정방법을 이용하는 경우 형광신호를 통한 막 표면의 오염(fouling)정도 탐지, 측정 및 분석이 가능하다. 따라서 분리막을 이용한 수처리 분리공정의 압력 및 투과도 등과 관련된 실시간 운전조건 제어 및 막의 세정주기와 교체시기 진단 등 정확한 정보 수집이 가능하여 향후 수처리 공정에서 막 오염 측정에 이용 시 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 형광나노입자를 포함한 분리막의 표면 구조를 나타낸 사진이다.  
 도 2는 순수 투과 시 형광물질이 담지된 분리막의 형광신호 세기를 나타낸 그래프이다.  
 도 3은 오염물질로 PEG 100K 1,000 ppm이 함유된 공급수를 이용한 경우 형광물질이 담지된 분리막의 형광신호 세기를 나타낸 그래프이다.  
 도 4는 수처리 운전 시간에 따른 막오염에 의한 형광신호 세기 변화와 수 투과도 변화 비교를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0011] 본 발명은 형광나노입자를 담지한 분리막을 제조하는 단계; 운전시간에 따른 상기 분리막 표면에 오염물질층이 형성되는 단계; 및 분광 분석기를 통해 상기 분리막 표면의 형광 피크 세기 변화를 모니터링하여 오염 정도를 측정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막의 오염 정도 측정방법에 관한 것이다.
- [0012] 먼저, 첫 번째 단계는 형광나노입자를 담지한 분리막을 제조하는 단계이다. 이때, 상기 형광나노입자(FNP)로는 양자점(QD, Quantum Dot) 또는 형광증백제(fluorescent brightener) 등을 사용할 수 있다. 상기 양자점은 예를 들어, 약 2 ~ 10 nm 크기의 중심체(core)와 주로 황화아연(ZnS) 등으로 이루어진 껍질(shell)로 구성될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 중심체로는 CdSe, CdTe, CdS 등을 사용하는 것이 바람직하며, 수용액 상에 분산시키기 위하여 껍질 밖 표면에 고분자 코팅을 하여 통상 10 ~ 15 nm의 나노크기를 가지는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 양자점은 좁은 파장대에서 강한 형광을 발생하며, 양자점의 입자가 작을수록 짧은 파장의 빛이 발생하고, 입자가 클수록 긴 파장의 빛이 발생한다는 특징이 있다. 또한 상기 형광증백제로는 예를 들어, 분말 및 액상 형태의 OB, FP, KCB 등을 사용할 수 있으나(THREETEX™사 제품), 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 선택된 형광나노입자를 사용하는 경우 소량 담지로도 형광 신호 분석이 용이할 뿐만 아니라, 막의 형상과 성능에 최소한의 영향을 끼치지 때문에 가장 적합하다.
- [0013] 본 발명에서 상기 분리막은 당 업계에서 제조되는 것을 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 PSf(polysulfone), PVDF(polyvinylidene fluoride), PEI(polyetherimide), PES(polyethersulfone), PP(polypropylene) 등 수처리용 분리막 소재로 사용되는 고분자를 사용하여 형광나노입자가 담지된 분리막을 제조하는 것이 기존의 수처리 분리막과 투과도 및 용질 배제율 등 성능이 유사한 분리막을 제조할 수 있어 바람직하다. 이는 분리막의 투과도 및 용질 배제율 등 투과특성에 따라 분리막 표면 및 기공에서 발생하는 막 오염 현상이 다르게 나타나기 때문이다. 상기 분리막은 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0014] 본 발명에서 상기 분리막에 포함되는 형광나노입자의 함량은 제한되지는 않지만 바람직하게는 형광나노입자가 분리막 100 중량부를 기준으로 0.01 ~ 20 중량부 범위로 사용하는 것이 분리막의 투과특성을 고려하여 영향을 최소화하며, 오염층 탐지에 적합한 함량이기 때문에 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부 범위로 사용하는 것이 좋다.
- [0015] 상기 형광나노입자를 포함하는 분리막의 제조방법은 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있으며, 예를 들어, 분리막인 PVDF, 용매인 NMP, 기공형성제인 PEG 및 형광나노입자를 일정량을 첨가하여 도포용액을 제조한 다음, 기포를 제거한 후 부직포 위에 도포기(casting knife)를 이용하여 일정한 두께로 도포하고, 바로 비용매인 물이 들어 있는 침전조에 침지시키는 방법인 상전이법(phase inversion method)을 통해 제조한 다음, 열수처리를 통해 분리막 내부에 잔존해 있는 용매와 기공형성제를 제거함으로써 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 형광나노입자를 포함하는 분리막은 기존의 정밀여과막 및 한외여과막 등과 같은 수처리용 분리막과 유사한 투과성능을 가지며, 수처리용 분리막 모듈의 오염 정도 측정용 막으로 유용하게 사용이 가능하다.
- [0016] 본 발명의 두 번째 단계는 수처리 분리막의 운전 시간에 따라 상기 분리막의 기공 및 표면에 오염물질이 형성되는 단계로서, 막 오염이 일어나는 단계이다. 보다 구체적으로는, 상기 분리막의 표면에 겔층(gel layer) 또는 케이크층(cake layer) 등과 같은 오염층이 운전 시간에 따라 계속적으로 적층되고, 이에 따라 막 표면에 담지되어 있는 형광나노입자의 형광이 점차 감소하게 되는 단계이다. 이는 임의의 일정 투과도를 유지할 때 운전압의 증가 또는 임의의 일정 운전압으로 운전할 때 투과도의 감소 등과 같이 막 오염에 의해 나타나는 현상으로 시간적 편차는 있지만 형광 감소 현상과 동일한 결과로 나타내게 된다.
- [0017] 마지막 단계는 분광 분석기를 통해 상기 분리막 표면의 형광 피크 세기의 변화를 모니터링하여 오염 정도를 측정하는 단계이다.
- [0018] 상기 형광 피크 세기의 변화를 모니터링하기 위해서는 분광 분석기를 사용하며, 이때 이용되는 광원으로는 파장범위 350 nm 이상의 UV 및 가시광선을 사용하는 것이 바람직하며, 이를 위해 중수소램프(UV) 및 텅스텐 할로겐램프(VIS)를 이용하는 것이 좋다. 상기 분광 분석기는 램프와 분광 검출기로 구성되어 있으며, 상기 램프와 분광 검출기는 탐침기(Probe Tip)에 광섬유(optical fiber)로 연결되어 있으며, 탐침기 끝단의 가장자리에 위치한 광원 램프에서 UV-Vis ray가 조사되고 막 표면으로부터 흡수/투과 및 반사된 신호가 탐침기 끝단 가운데 부분에 위치한 분광 검출기로 수집되게 구성되어 있다.
- [0019] 상기 분광 분석기를 이용한 형광나노입자가 담지된 분리막의 오염 정도 측정방법은 일반적인 수처리 과정에 적용되어 사용이 가능하며, 또한 실시간으로 오염 정도를 측정할 수 있다는 장점이 있다.

- [0020] 또한 본 발명의 오염 정도 측정방법은 실제 수처리 과정 대신 평막형 투과셀을 사용할 수 있다. 평막형 투과셀의 구조는 크게 공급부와 투과부로 구성되어 있다. 공급부는 셀의 뚜껑부분으로 공급수가 셀로 유입되어지는 공급구와 과량 유입된 공급수 중 일부 분리막을 통해 투과되어지고 나머지 배출되어지는 배출구, 그리고 탐침기로 구성되어 있다. 투과부는 투과셀의 본체부분으로 분리막을 고정시킴과 동시에 분리막을 통해 투과되는 투과물질을 셀의 밖으로 배출시킬 수 있는 배출구로 이루어져 있다. 즉 투과셀의 공급부에 분리막의 상단부(분리막 표면 쪽)가 위치하게 되고 투과부에는 분리막의 하단부(분리막의 지지체 쪽)가 위치하게 된다. 또한 공급부에 탑재되어 있는 탐침기와 분리막의 표면과 일정한 거리를 유지하도록 설계되어 있다. 이와 같은 투과셀에 형광나노입자가 담지된 분리막을 고정시킨 다음 셀의 공급구를 통해 오염물질이 임의의 농도로 함유된 공급수를 일정 유속 및 압력으로 공급한다. 이와 동시에 투과부 쪽에서 시간별로 투수량 측정과 함께 분리막 표면으로부터 흡수/투과 및 반사되는 신호를 탐침기 끝단 가운데 부분에 위치한 분광 검출기에서 수집되어 실시간으로 모니터링하게 된다. 이와 같이 시간에 따른 수투과도 변화와 함께 실시간으로 수집된 형광 신호의 변화를 상호 비교하여 측정한다.
- [0021] 그 결과, 본 발명의 분리막의 오염도 측정방법을 사용하는 경우 수처리용 분리막 표면에 형성되는 오염층(cake layer)을 오차 범위 5% 이내의 정밀도로 검측이 가능하며, 오염층 두께 검측 범위 역시 100 nm 이하로 정교한 검측이 가능하다는 특징이 있다. 또한 기존의 방법과는 달리 실시간으로 관측이 가능하다는 장점이 있다.
- [0022] 이하, 다음 실시예에 의거하여 본 발명은 더욱 상세히 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0023] <제조예 1> 형광나노입자를 담지한 PSf-FP 분리막의 제조
- [0024] 형광나노입자를 담지한 분리막을 하기와 같은 과정을 통해 제조하였다.
- [0025] 분리막 소재 고분자로 PSf 15 wt%, 기공형성제인 PEG(MW 600) 5 wt%, 형광나노입자인 FP 1.5 wt% 및 용매 NMP 78.5 wt%의 조성으로 60 °C에서 24 시간 교반하여 도포용액을 제조하였다. 제조된 도포용액은 기포를 제거하기 위해서 24 시간 동안 교반 없이 상온에서 보관하였다. 이렇게 제조된 도포용액을 폴리에스터(PS) 부직포 위에 일정 두께의 도포기를 이용하여 도포한 다음, 바로 비용매인 물이 들어 있는 침전조에 침지시켜주는 방법, 즉 상전이법(phase inversion method)을 통해 분리막을 제조한 다음, 80 °C 열수를 이용한 열수처리를 통해 분리막 내부에 잔존해 있는 용매와 기공형성제를 제거하는 방법으로 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.
- [0026] <제조예 2> 형광나노입자를 담지한 PSf-KCB 분리막의 제조
- [0027] 형광나노입자로 KCB를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.
- [0028] <제조예 3> 형광나노입자를 담지한 PSf-OB 분리막의 제조
- [0029] 형광나노입자로 OB를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.
- [0030] <제조예 4> 형광나노입자를 담지한 PVDF-FP 분리막의 제조
- [0031] 분리막 소재 고분자로 PVDF를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.
- [0032] <제조예 5> 형광나노입자를 담지한 PVDF-KCB 분리막의 제조

[0033] 형광나노입자로 KCB를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일한 방법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.

[0034] <제조예 6> 형광나노입자를 담지한 PVDF-OB 분리막의 제조

[0035] 형광나노입자로 OB를 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일한 방법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 이를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

구분	조성	조성 (중량비) (형광나노입자 : 분리막)
제조예 1	PSf-FP	1 : 10
제조예 2	PSf-KCB	1 : 10
제조예 3	PSf-OB	1 : 10
제조예 4	PVDF-FP	1 : 10
제조예 5	PVDF-KCB	1 : 10
제조예 6	PVDF-OB	1 : 10

[0037] <실험예 1> 분리막의 형광도 측정실험

[0038] 상기 제조예에서 제조된 분리막에 초순수를 1기압, 1L/min의 유속으로 공급하는 조건으로 투과 실험을 실시하면서 각 분리막에 대해 형광분석 방법을 통해 형광 신호를 측정하였다.

[0039] 모니터링을 위해 광원으로는 파장 350 nm 이상의 UV 및 가시광선을 사용하였으며, 이를 위해 중수소램프(UV)와 텅스텐 할로겐램프(VIS)를 이용하였다. 상기 분광 분석기의 램프는 (주)KMAC의 DH lamp 2000을 이용하였고, 분광 검출기로는 Ocean optics사의 CCD array detector(2048pixel)를 이용하였다.

[0040] 상기 측정 결과를 도 3에 나타내었다. 측정 결과, PSf 및 PVDF의 경우 모두 형광물질을 담지하지 않는 분리막에 비해 형광물질을 담지한 분리막에서 높은 형광신호가 검출되었다. 형광물질의 담지 여부와 관계없이 450에서 550 nm의 파장 범위에서 각각의 형광물질에 따라 신호의 강도 차이가 나타났으며 이러한 현상은 특히 PVDF 분리막에서 뚜렷하게 나타났다.

[0041] <실험예 2> 분리막 오염에 따른 형광신호 변화

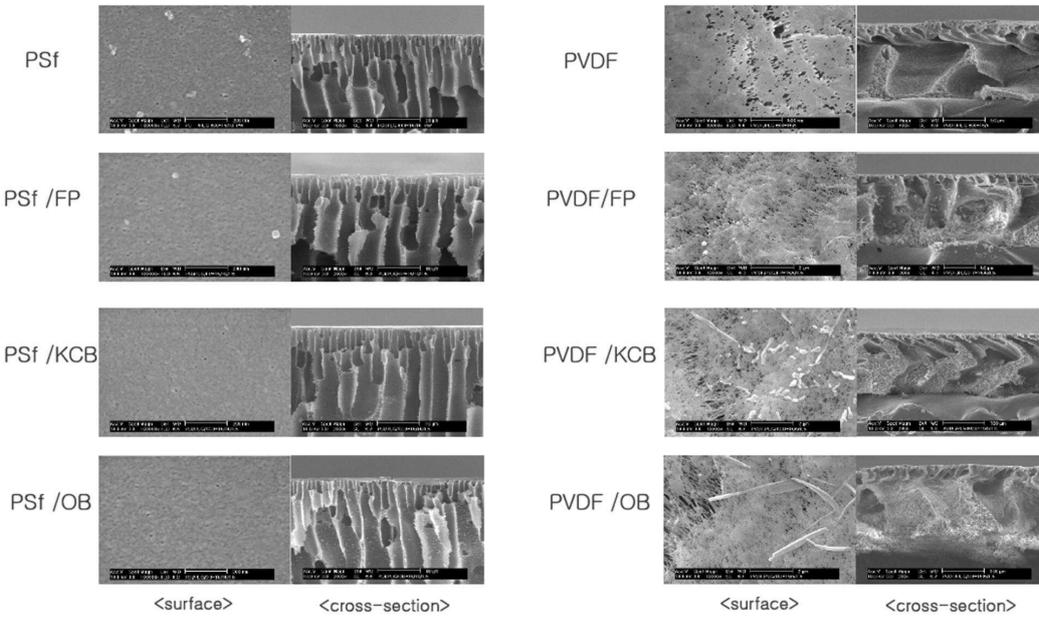
[0042] 상기 실험예 1과 같은 방법을 사용하되, 초순수에 오염물질로 PEG 100K 1,000ppm이 함유된 공급수를 이용하여 PSf 분리막에 대한 수투과에 따른 형광신호 세기의 변화를 알아보았다. 그 결과 1.5 시간 경과 후, T<sub>1</sub>에서 T<sub>2</sub>로 급격하게 형광신호가 감소되는 결과를 나타내었다.

[0043] 상기 측정 결과를 도 3에 나타내었으며, 측정 결과에서도 볼 수 있듯이, 형광나노입자를 담지하지 않은 PSf와 PSf\_PEG100K의 경우 형광 신호의 세기가 1000에서 300으로 감소하는 결과를 나타내는데 반해, 본원발명의 형광나노입자가 담지된 PSf\_OB와 PSf\_OB\_PEG100K의 경우 3000에서 900으로 감소하는 결과를 나타내어, 수처리용 분리막의 오염도를 측정하는데 있어 본 발명에서의 측정방법을 이용하는 경우, 형광세기의 감소를 이용하여 정밀하게 오염정도를 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

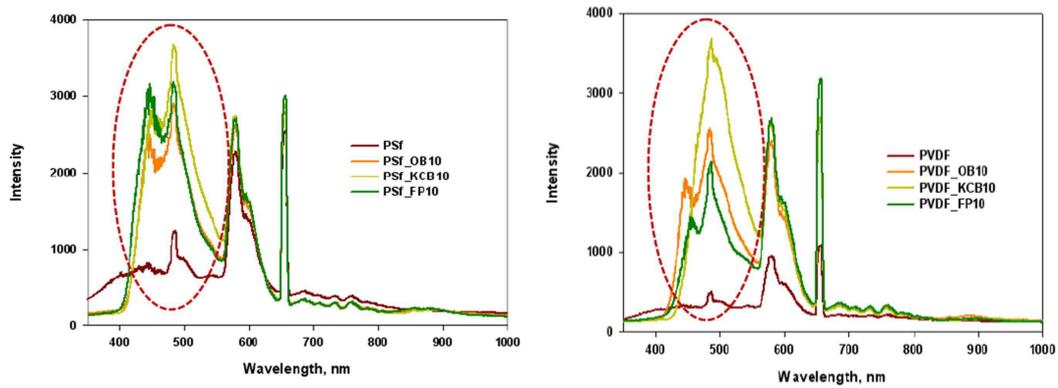
도면1

✓ 분리막 구조(SEM images)



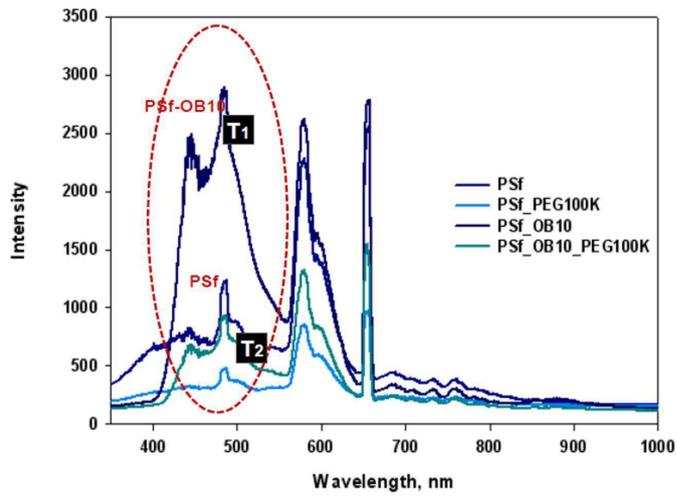
도면2

✓ 형광물질 첨가막의 형광신호 (순수투과시)

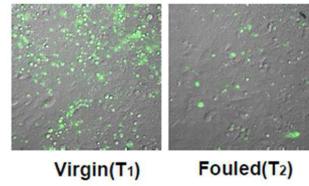


도면3

✓ 형광물질 첨가막의 형광신호 (PEO solution - fouling test)

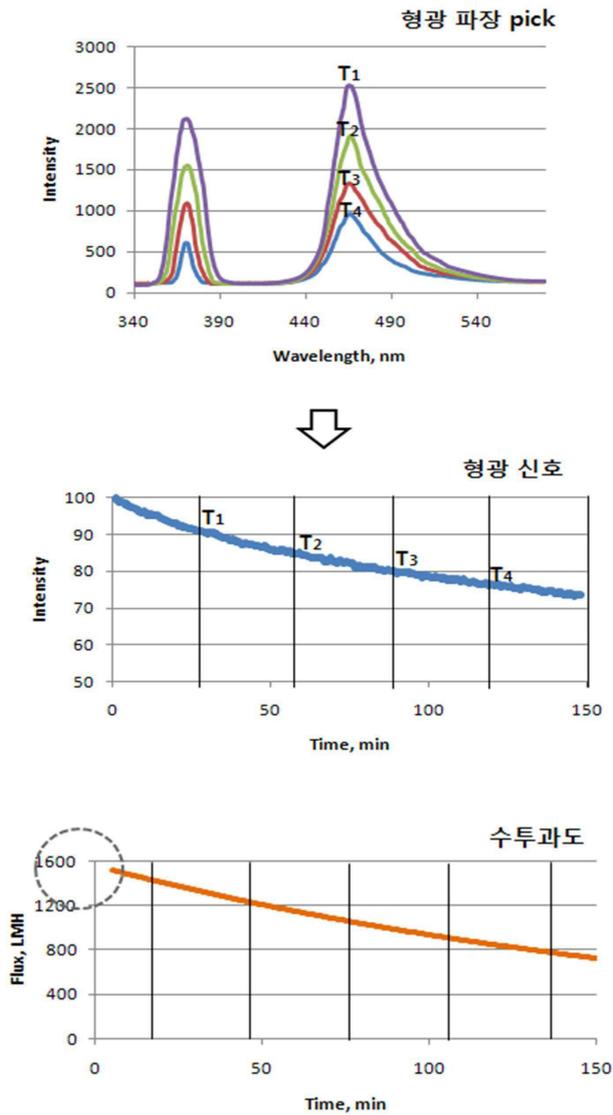


막 표면 오염에 따른 Images



형광물질을 첨가한 PSf막의 형광신호

도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2발명

【변경전】

형광입자

【변경후】

형광나노입자