



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월14일
 (11) 등록번호 10-1899053
 (24) 등록일자 2018년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 61/02* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
C22B 9/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01D 71/56 (2013.01)
B01D 61/027 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0134882
 (22) 출원일자 2015년09월23일
 심사청구일자 2015년09월23일
 (65) 공개번호 10-2017-0035680
 (43) 공개일자 2017년03월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140147053 A*
 US05152901 A*
 US20110174723 A1*
 KR1020150079205 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인이룸리온, 특허법인리온

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김정은

(54) 발명의 명칭 **내산성 나노분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제련 공정에서 발생하는 희소 금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능한 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 낮은 구동압력, 고농도의 황산 폐수 조건에서도 장기간 동안 고유량 및 높은 수준의 2가 이온 제거율을 유지할 수 있어, 제련 공정 등 고농도의 산을 적용하는 공정에서 에너지 저감 및 장기 내구성을 확보할 수 있으므로 비용이 절감되고 공정상 경제성이 향상될 수 있다.

- (52) CPC특허분류
B01D 67/0006 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 71/06 (2013.01)
C02F 1/442 (2013.01)
C22B 9/023 (2013.01)

구자영

미합중국, 매사추세츠 01862, 빌레리카, 알파인 스트리트28

- (72) 발명자

홍성표

경상북도 구미시 구미대로 20, D동 910호(임은동, 도레이케미칼(주)사원APT)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10050503
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	제련공정에서 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

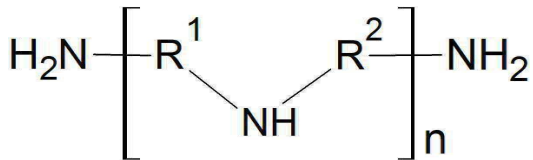
청구항 1

부직포의 표면에 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로 캐스팅한 다공성 지지체를 하기 화학식 1로 표시되고 아민 수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민 수용액에 침지하는 1단계; 및

상기 다공성 지지체를 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 산할로겐 화합물을 0.01 ~ 0.5중량%로 포함하는 유기용액 하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 2단계;를 포함하고,

제조된 내산성 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시 25℃ 및 75 psi에서 유량이 15 gfd 이상이고, 염제거율이 92 % 이상이며, 침지 1일차의 염제거율에 대한 염제거율 변화율이 1 ~ 7%인 내산성 나노분리막의 제조방법:

[화학식 1]



이때, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₆인 알킬기이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 2단계의 건조는 10 ~ 200 ℃에서 1분 ~ 5분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 내산성 나노분리막의 제조

방법.

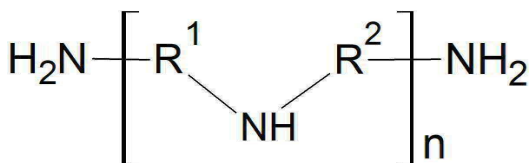
청구항 9

부직포의 표면에 폴리설피온, 폴리에테르설피온, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로 캐스팅한 다공성 지지체; 및

상기 다공성 지지체의 표면에 하기 화학식 1로 표시되고 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민수용액과, 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 산할로겐 화합물을 0.01 ~ 0.5중량%로 포함하는 유기용액을 접촉시켜 계면중합하여 형성되는 폴리아미드 층;을 포함하고,

15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시 25℃ 및 75 psi에서 유량이 15 gfd 이상이고, 염제거율이 92 % 이상이며, 침지 1일차의 염제거율에 대한 염제거율 변화율이 1 ~ 7%인 내산성 나노분리막;

[화학식 1]



이때, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₆의 알킬기이고, n은 1 ~ 10의 정수이다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 부직포의 평균 두께는 30 ~ 300 μm이고,

상기 부직포의 일면 또는 양면에 캐스팅되는 폴리설피온, 폴리에테르설피온, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 평균 두께는 10 ~ 200 μm이고,

상기 폴리아미드층의 평균 두께는 0.05 ~ 1 μm 인 것을 특징으로 하는 내산성 나노분리막.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제련 공정에서 발생하는 회소금속 및 유가 금속 등을 회수하기 위하여 강산 및 고열조건에서도 사용가능한 내산성 나노분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 금속을 함유한 폐수에는, 광산 폐수, 화학 공장 폐수, 제련소 폐수, 제철소 폐수, 도금 공장 폐수, 쓰레기 소각

장 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.

[0004] 이하에, 종래의 도금 폐수의 처리 방법에 관하여 설명한다.

[0005] 종래에 폭 넓게 사용되고 있는 도금 폐수의 대표적인 처리법은, 1) 중화 응집 침전법이다. 이 방법은 수산화칼슘과 같이 값이 싼 알칼리제를 투입하여 폐수의 pH를 9~10까지 상승시켜 폐수 중에 함유된 금속 이온을 수산화물화 하여 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.

[0006] 이 밖에 전기 도금 폐수의 처리 방법으로는 황화물 침전법, 이온교환수지법, 킬레이트수지법 막 분리법, 용매 추출법, 생물 농축법, 활성탄 흡착법 등이 있다.

[0007] 그중에서 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 금속이온의 선택적인 분리·농축은 불가능하다.

[0008] 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.

[0009] 따라서, 상기와 같은 폐수로부터 회수금속 및 유가 금속을 회수하기 위해 강산 및 고열 조건에서 사용할 수 있는 내산성 분리막에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[0011] 이를 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 예를들어, 선행문헌 1~ 선행문헌 3에 따르면 아민 수용액에 설포닐 할라이드를 도입하여 술폰 아미드층을 형성시켜 내산성을 갖는 나노분리막을 제조할 수 있었다. 이는 내산성이 필요한 제련 산업 등 산폐수가 발생하는 공정에 적용될 수 있으나, 기존의 폴리아미드 활성층을 갖는 나노분리막과 대비하여 투과 유량이 현저히 낮아 에너지 소모가 많고 운전 비용이 높아서 경제성이 저하되는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 미국특허공보 US 7138058 B2(공개일: 2006.11.21)
- (특허문헌 0002) 미국특허공보 US 6837996 B2(공개일: 2005.01.04)
- (특허문헌 0003) Polysulfonamide thin-film composite reverse osmosis membranes, Journal of membrane science, 143(1998), 181-188

발명의 내용

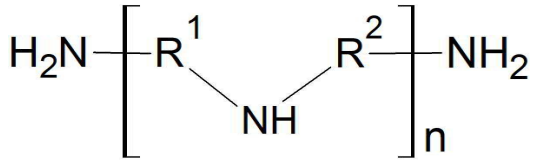
해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 유량이 우수하면서도 염제거성능 및 내산성이 우수한 나노분리막을 제조하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 이에, 본 발명은 다공성 지지체를 하기 화학식 1로 표시되고, 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민수용액에 침지하는 1단계; 및 상기 다공성 지지체를 산할로겐 화합물을 포함하는 유기용액 하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리이미드층을 형성하는 2단계;를 포함하는 내산성 나노분리막의 제조방법을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 이때, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₁₀의 알킬기이고, n은 1 ~ 100의 정수이다.

[0020] 삭제

[0021] 삭제

[0022] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 부직포의 표면에 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로 캐스팅한 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₆인 알킬기이고, n은 1 ~ 10의 정수일 수 있다.

[0024] 삭제

[0025] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 2단계의 산할로겐 화합물은 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

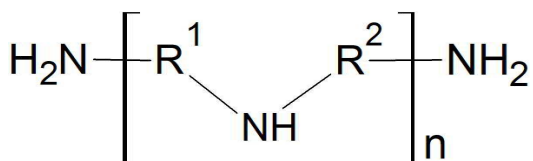
[0026] 삭제

[0027] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 유기용액은 산할로겐 화합물을 0.001 ~ 1 중량%로 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 2단계의 건조는 10 ~ 200 °C에서 1분 ~ 5분 동안 수행할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 다른 태양은 부직포의 표면에 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로 캐스팅한 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 하기 화학식 1로 표시되고, 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민수용액과, 산할로겐 화합물을 포함하는 유기용액을 접촉시켜 계면중합하여 형성되는 폴리이미드 층;을 포함하는 내산성 나노분리막을 제공한다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] 이때, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₁₀인 알킬기이고, n은 1 ~ 100의 정수이다.

[0033] 삭제

[0034] 삭제

[0035] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 부직포의 평균 두께는 30 ~ 300 μm이고, 상기 부직포의 일면 또는 양면에 캐스팅되는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 평균 두께는 10 ~ 200 μm이고, 상기 폴리이미드층의 평균 두께는 0.05 ~ 1 μm 일 수 있다.

[0036] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 내산성 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시 25 및 75 psi에서 유량이 10 gfd 이상이고, 염제거율이 90 % 이상일 수 있다.

[0037] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 내산성 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시, 침지 1일차의 염제거율에 대한 염제거율 변화율이 10 % 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0039] 종래의 내산성 분리막은 아민 수용액에 설폰화 할라이드를 도입하여 술폰 아미드층을 형성시켜 높은 내산성을 갖는 나노분리막을 제조할 수 있었다. 이는 내산성이 필요한 제련 산업 등 산폐수가 발생하는 공정에 적용될 수 있으나, 종래의 나노분리막과 대비하여 투과 유량이 현저히 낮아 에너지 소모가 많고 운전 비용이 높아서 경제성이 저하되는 문제점이 있었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

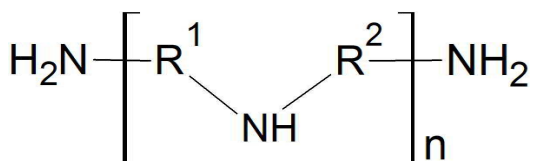
[0041] 이에, 본 발명은 다공성 지지체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 특정 아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및 피페라진을 포함하는 아민수용액에 침지하는 1단계; 및 상기 다공성 지지체를 산할로젠 화합물을 포함하는 유기용액 하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 2단계;를 포함하는 내산성 나노분리막의 제조방법을 제공함으로써, 낮은 구동압력, 고농도의 황산 폐수 조건에서도 장기간 동안 고유량 및 높은 수준의 2가 이온 제거율을 유지할 수 있어, 제련 공정 등 고농도의 산을 적용하는 공정에서 에너지 저감 및 장기 내구성을 확보할 수 있으므로 비용이 절감되고 공정상 경제성을 향상시킬 수 있다. 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0043] 상기 1단계에서는 다공성 지지체를 아민수용액에 침지하는 단계로서, 상기 다공성 지지체를 아민수용액에 침지함으로써 이후의 단계에서 산할로젠 화합물을 포함하는 유기용액과 접촉하여 폴리아미드층을 형성할 수 있다.

[0044] 일반적으로 폴리아미드 나노분리막은 다관능성 아민과 다관능성 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.

[0045] 본 발명에 따른 내산성 나노분리막은 다공성 지지체 상에서 아민수용액과 산할로젠 화합물을 포함하는 유기용액을 계면중합하여 폴리아미드층을 형성하는 것으로서, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 특정 아민계 화합물 중 1 종 이상 및 피페라진을 포함하는 아민수용액과 산할로젠 화합물을 포함하는 유기용액을 계면중합시켜 폴리아미드층을 형성할 수 있다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

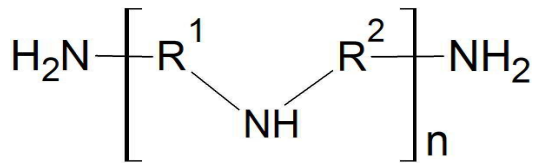
- [0048] 이때, 상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 $C_2 \sim C_{10}$ 인 알킬기이고, n 은 1 ~ 100의 정수일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 $C_2 \sim C_6$ 인 알킬기이고, n 은 1 ~ 10의 정수일 수 있다.
- [0049] 삭제
- [0050] 삭제
- [0052] 본 발명에 따르면 종래의 폴리아미드 막을 제조하기 위한 아민 수용액으로써 종래의 정형화된 다관능성 아민인 메타페닐렌디아민 대신, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민수용액을 사용함으로써 폴리아미드 층을 형성할 수 있다.
- [0053] 이때, 상기 아민수용액은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기이고, n 은 1일 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디에틸렌트리아민, 비스3-아미노프로필아민, N,N' 비스 3-아미노프로필-1,3-프로판디아민, 테트라에틸렌펜타민, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, 트리에틸렌테트라아민, 비스헥사메틸렌트리아민, 트리스 2-아미노에틸 아민, 스피민, 스피미딘로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 아민수용액이 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 화학식 1의 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 $C_2 \sim C_3$ 의 알킬기이고, n 은 1인 경우 폴리아미드 층이 형성된 나노분리막에서 내산성이 향상되고, 유량과 염제거율이 모두 우수하며, 염제거율 변화율이 적은 나노분리막을 제조할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 아민수용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.3 ~ 1.8 중량%로 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 1.3 중량%로 포함할 수 있다. 상기 화합물을 포함하는 아민 수용액을 사용하는 경우, 상기 폴리아미드 층이 형성된 나노분리막에서 내산성이 향상되고, 유량과 염제거율이 모두 우수하며, 염제거율 변화율이 적은 나노분리막을 제조할 수 있다.
- [0058] 삭제
- [0060] 또한, 상기 다공성 지지체는 부직포의 표면에 폴리셀론, 폴리에테르셀론, 폴리이미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로, 바람직하게는 20 ~ 100 μm 두께로 캐스팅한 것일 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 나노분리막의 제조방법에 있어서, 상기 2단계는 상기 다공성 지지체를 산화물 화합물을 포함하는 유기용액 하에서 계면중합한 후, 건조하여 다공성 지지체의 표면에 폴리아미드층을 형성하는 단계로서, 상기 다공성 지지체는 1단계에서 아민 수용액에 침지한 것으로서, 다공성 지지체의 표면에 잔존하는 아민수용액과 산화물 화합물을 포함하는 유기용액을 반응시켜 폴리아미드층을 형성시킬 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 2단계의 산화물 화합물은 폴리아미드층을 형성할 수 있는 물질이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 이소프탈로일클로라이드, 트리메조일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 트리메조일클로라이드를 사용할 때 우수한 염제거율을 나타낼 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 유기용액은 산화물 화합물을 0.001 ~ 1 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 중량%로 포함하는 것이 좋다. 상기 산화물 화합물이 0.01 중량% 미만으로 포함되는 경우 폴리아미드층이 형성되기 어려운 문제점이 있고, 1 중량%를 초과하면, 산화물 화합물이 석출되어 계면중합을 방해하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0067] 또한, 상기 2단계의 건조는 10 ~ 200 °C에서 1분 ~ 5분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 20 ~ 100 °C에서 1분 ~ 3분 동안 수행할 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 나노분리막의 제조방법에 있어서, 상기 2단계를 수행한 이후, 폴리아미드층이 형성된 다공성 지지체를 완충용액에 침지하여 미반응 잔여물을 제거할 수 있다. 보다 상세하게는, 상기 다공성 지지체를 완충용액에 15 ~ 95 °C의 수온에서 1 ~ 30분 동안 침지시킨 후 증류수로 수세하여 미반응 잔여물을 제거할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 부직포의 표면에 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 10 ~ 200 μm 두께로 캐스팅한 다공성 지지체; 및 상기 다공성 지지체의 표면에 하기 화학식 1로 표시되고, 아민수용액 전체 중량에 대하여 0.1 ~ 3 중량%로 포함되는 화합물, 폴리비닐피롤리돈 및 피페라진을 포함하는 아민수용액과, 산탈로겐 화합물을 포함하는 유기용액을 접촉시켜 계면중합하여 형성되는 폴리아미드 층;을 포함하는 내산성 나노분리막을 제공한다.

[0072] [화학식 1]



[0073]

[0074] 이때, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₁₀인 알킬기이고, n은 1 ~ 100의 정수일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1의 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C₂ ~ C₆인 알킬기이고, n은 1 ~ 10의 정수일 수 있다.

[0075] 삭제

[0076] 삭제

[0078] 이때, 상기 부직포의 평균 두께는 30 ~ 300 μm이고, 상기 부직포의 일면 또는 양면에 캐스팅되는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 평균 두께는 10 ~ 200 μm이고, 상기 폴리아미드층의 평균 두께는 0.05 ~ 1 μm 일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 부직포의 평균 두께는 50 ~ 200 μm이고, 상기 부직포의 일면 또는 양면에 캐스팅되는 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플로라이드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 평균 두께는 20 ~ 100 μm이고, 상기 폴리아미드층의 평균 두께는 0.1 ~ 1 μm 일 수 있다.

[0080] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 내산성 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시 25°C 및 75 psi에서 유량이 10 gfd 이상이고, 염제거율이 90 % 이상일 수 있고, 바람직하게는 유량이 15 gfd 이상이고, 염제거율이 92% 이상일 수 있다.

[0081] 또한, 상기 내산성 나노분리막은 15 중량%의 황산 수용액에 30 일간 침지시, 침지 1일차의 염제거율에 대한 염제거율 변화율이 1 ~ 10 %일 수 있고, 바람직하게는 1 ~ 7%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 3%일 수 있다.

[0083] 이하, 본 발명을 하기 실시예들을 통해 보다 상세하게 설명한다. 이때, 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0085] **실시예 1. 내산성 나노분리막의 제조**

[0086] 평균두께가 100 μm 인 부직포 위에 캐스팅된 140 μm 두께의 다공성 폴리설폰 지지체를 0.5 중량% 피페라진, 1 중량% 디에틸렌트리아민 및 0.06 중량% 폴리비닐피롤리돈을 혼합한 아민 수용액에 40 초간 침지한 후 지지체로부터 아민 수용액이 도포된 지지체를 트리메조일클로라이드가 함유된 유기 용액에 분간 침지하여 계면중합하였다. 계면 중합 반응 직 후 상온에서 1분 30초간 자연건조시켜 폴리아미드층을 형성한 후 소듐카보네이트 중량 수용액에 2 시간 동안 침지하여 산 또는 미반응 잔여물들을 제거하여 폴리아미드 나노분리막을 제조하였다.

- [0088] **실시예 2. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0089] 상기 실시예 1에서 디에틸렌트리아민을 제외하고 1중량% 비스아미노프로필아민을 적용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0091] **실시예 3. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0092] 상기 실시예 1에서 디에틸렌트리아민을 제외하고 0.6 중량% 사이클로헥산 비스메틸아민을 적용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0094] **실시예 4. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0095] 상기 실시예 1에서 피페라진을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0097] **실시예 5. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0098] 상기 실시예 2에서 피페라진을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0100] **실시예 6. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0101] 상기 실시예 3에서 피페라진을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0103] **실시예 7. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0104] 상기 실시예 1에서 0.5 중량%의 디에틸렌트리아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0106] **실시예 8. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0107] 상기 실시예 1에서 1.5 중량%의 디에틸렌트리아민을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0109] **비교예 1. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0110] 상기 실시예 1에서 디에틸렌트리아민을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0112] **비교예 2. 내산성 나노분리막의 제조**
- [0113] 상기 비교예 1에서 1.4 중량%의 피페라진을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 나노분리막을 제조하였다.
- [0115] **실험예 1.**
- [0116] 본 발명에 따른 내산성 나노분리막의 성능을 평가하기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다. 상기 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 2의 나노분리막을 2000 ppm 황산 마그네슘 수용액에서 25℃, 75 psi 조건하에서 투과유량 및 염제거율 등의 초기 성능을 측정하였고, 이후 황산 15 중량% 용액에 30일 간 침지한 후 투과 유량 및 염제거율을 평가하였다. 또한, 상기 염제거율의 변화율을 하기 식 1과 같은 방법으로 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0117] [식 1]
- [0118]
$$\text{염 제거율 변화율} = 30 \text{ 일차의 염제거율} - \text{초기 염제거율}$$

표 1

	초기		15 중량% 황산 침지 30일 후		변화율
	유량(gfd)	염제거율(%)	유량(gfd)	염제거율(%)	염제거율(%)
실시예 1	20.2	98.9	22.1	97.4	-1.5
실시예 2	18.3	98.1	21.4	92.5	-6.5
실시예 3	15.9	99.3	9.1	90.0	-9.3

실시예 4	18.7	98.1	21.3	96.4	-1.7
실시예 5	13.5	96.6	17.7	90.8	-5.8
실시예 6	10.6	94.3	143.8	87.9	-6.5
실시예 7	25.3	97.5	30.1	94.9	-2.6
실시예 8	17.5	99.2	18.9	98.0	-1.2
비교예 1	27.8	99.5	199	0	-99.5
비교예 2	22.6	99.6	184	0	-99.6

[0121] 상기 표 1에 따르면 본 발명에 따른 나노분리막은 우수한 내산성을 가져 15 중량%의 황산에 30이상의 장기간 침지되어도 분리막으로서의 기능을 상실하지 않고, 염제거율의 변화율이 10 % 내에서 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 유량도 약 10 gfd이상으로 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 특히, 아민 수용액에 디에틸렌트리아민을 포함하는 실시예 1 및 실시예 4의 경우에 가장 우수한 유량과 염제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 피페라진 및 디에틸렌트리아민을 동시에 포함하는 실시예 1의 경우에 가장 우수한 유량과 염제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.