



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월06일

(11) 등록번호 10-1541751

(24) 등록일자 2015년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 61/02 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0150468

(22) 출원일자 2014년10월31일

심사청구일자 2014년11월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130014189 A

KR1020130093997 A

US20140319062 A1

WO2010043914 A2

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

서용재

대전광역시 유성구 배울2로 114 우림필유아파트
1103동 1002호

장희동

대전 유성구 엑스포로 448, 507동 1302호 (전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김순웅

전체 청구항 수 : 총 4 항

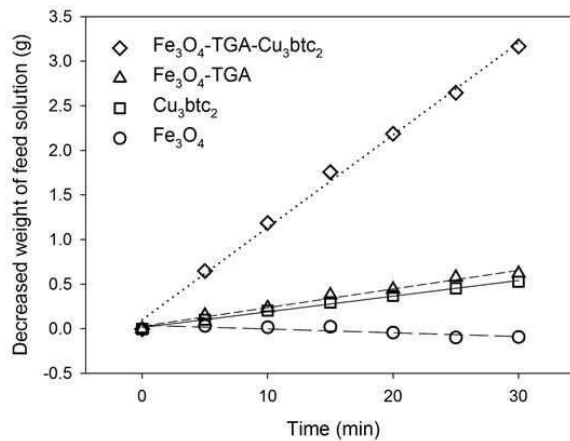
심사관 : 최경연

(54) 발명의 명칭 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 이용한 정삼투 유도용질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 이용한 정삼투 유도용질에 관한 것으로 본 발명에 따른 자성나노입자-금속유기구조 복합체는 높은 여과속도 및 효율적인 용질 회수가 가능하여 효과적인 정삼투 유도용질로서 사용가능하다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

조국

부산광역시 금정구 금강로 225, 201-1402

채진욱

부산광역시 금정구 금강로335, 102-701

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2006-003

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업-기관고유임무형

연구과제명 광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006.01.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속유기구조(MOF, metal organic framework)를 갖는 복합체로서, 자성나노입자 및 TGA(thioglycol acid)가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 정삼투 유도용질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자성 나노입자는 Fe_3O_4 나노입자인 것을 특징으로 하는, 정삼투 유도용질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속유기구조는 Cu_3btc_2 구조인 것을 특징으로 하는, 정삼투 유도용질.

청구항 5

(a) 자성나노입자를 TGA(thioglycol acid)로 코팅하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 코팅된 자성 나노입자를 금속유기구조(MOF, metal organic framework)로 캡슐화 하는 단계;를 통해 제조되는 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 이용한 정삼투 유도용질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 이용한 정삼투 유도용질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물 부족은 인류가 당면한 큰 문제 중 하나이다. 현재 기후변화, 지구 온난화, 사막화로 인해 물 부족 문제가 화두에 오른 지 이미 오래다. 세계적으로 산업화와 도시화가 급격히 진행되고 있으며 이와 더불어 인구가 크게 증가하고 있어 물 부족 현상이 더욱 심화되고 있다. 최근 OECD 2050 환경전망보고서는 앞으로 물 부족 문제가 더욱 심각해질 것으로 예상하고 있다. 현재 세계 인구의 40%가 물 부족 문제를 겪고 있으며 OECD 국가 중에서는 한국이 가장 심각할 것으로 전망하고 있다 (OECD Environmental Outlook to 2050, 2012). 또한 수자원공사에서도 기후변화로 인해 앞으로 강수량의 변동 폭이 증가되어 극단적으로 비가 적게 내리는 해가 많아질 것으로 전망하고 있다. 예상 강수량에 있어, 한강유역은 월 유출량이 최대 56.1% 감소, 낙동강 유역은 최대 39.3% 감소, 금강유역은 최대 57.4% 감소, 영산강유역은 최대 75.6% 감소할 것으로 전망하고 있다.

현재 국내외에서는 이러한 물 부족 문제를 해결하기 위해 외부의 에너지를 이용하여 불필요한 물질들을 여과시켜 순수한 물을 만드는 기술인 역삼투(reverse osmosis, RO) 시스템을 해수 담수화에 적용하여 상용화 단계에 접어들고 있다. 그러나 역삼투시스템은 에너지 소모가 많다는 문제점을 안고 있으며, 현재까지 RO 공정내의 에너지 소비량을 줄이려는 연구가 진행되고 있지만 그 감소량에 있어 한계에 이른 상태이다. 따라서 에너지 소모가 거의 없는 정삼투(forward osmosis, FO) 시스템 등과 같은 대체 기술 개발이 장기적인 관점에서 점점 중요해지고 있다.

정삼투시스템은 두 영역간의 농도 차이 혹은 화학퍼텐셜(chemical potential)의 차이로 인해 용매가 반투과성 막을 통과하는 현상이다. 일반적으로 이 반투과성 막은 물(feed solution, 공급용액)을 주로 통과시키고 용질(draw solute)은 통과시키지 않는다. 정삼투시스템의 가장 큰 특징은 외부의 힘이 없어도 용질의 농도차이로 인

해 용매의 흐름에 방향성이 생겨 일정한 방향으로 유효한 삼투압이 생긴다는 점이다. 즉, 평형농도에 도달할 때까지 용매의 농도가 낮은 공급용액에서 용매의 농도가 높은 유도용액(draw solution)측으로 용매의 흐름이 생긴다. 따라서 외부의 에너지가 많이 필요한 역삼투시스템과는 달리 적은 에너지로 음용수를 생산할 수 있는 잠재력이 있다.

현재 정삼투시스템 분야에서 해결해야 될 문제점은 낮은 유효 여과속도와 용질의 회수이다(Chung et al, 2012). 또한 사용되는 용질의 역투과도 고려해야 될 문제점이다(Zhao et al, 2012). 이러한 문제를 해결하기 위해 용질의 회수가 용이하도록 물보다 끓는점이 낮은 용질을 사용하는 기술이 개발되었다(McGinnis, 2007). 그러나 용질 회수 시 열에너지 소모가 많다는 단점이 있다. 친수성 표면을 가진 자성나노입자를 사용하여 용질 회수의 용이성과 여과속도를 확보한 사례도 있다(Ling et al, 2010). 그러나 나노입자의 경우에는 표면의 친수성기의 밀도에 비례해서 여과속도가 증가하지만, 입자가 가진 제한적인 비표면적 때문에 여과속도의 비례적 증가를 기대하기 힘들다. 따라서 정삼투시스템 상용화에 매우 중요한 요소인 물의 여과속도를 높임과 동시에 용질의 회수가 용이한 기술은 아직 개발되지 않은 실정이다.

본 발명자는 상기 문제점을 해결하기 위해 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 연구하던 중, 상기 복합체가 높은 여과속도와 효율적인 용질 회수가 가능함을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0003] 삭제

[0004] 삭제

[0005] 삭제

[0006] 삭제

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 높은 여과속도 및 효율적인 용질 회수가 가능한 정삼투 유도용질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 자성나노입자-금속유기구조 복합체를 이용한 정삼투 유도용질을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 자성나노입자-금속유기구조 복합체는 높은 여과속도 및 효율적인 용질 회수가 가능하여 효과적인 정삼투 유도용질로서 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 (a) Fe₃O₄ 나노입자 및 (b) Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자의 형상을 TEM을 이용하여 확인한 결과를 나타낸 도이다.

도 2는 여과 유속을 측정하기 위한 정삼투 시스템 구성도를 나타낸 도이다.

도 3은 정삼투 유도용질 사용 시 공급용액의 시간에 따른 무게 변화(담수화 성능)에 대한 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 금속유기구조(MOF, metal organic framework)를 갖는 복합체로서, 자성나노입자 및 친수성 유도용질

이 결합되어 있는 정삼투 유도용질을 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

정삼투에 사용되고 있는 전통적인 NaCl, MgSO₄과 같은 유도용질(draw solute)은 물을 끌어들이는 성능은 우수하나 용액으로부터 분리해 내기 어려운 문제점이 있다. 최근 사용 후 유도용질을 물로부터 쉽게 분리할 수 있도록 하기 위해 나노입자에 폴리머를 코팅한 물질이 개발되었으나 나노입자-폴리머 복합체는 NaCl 보다 물의 여과유속이 더 낮아 실제 정삼투 시스템에 적용하는데 그 유효성이 낮으며 폴리머가 외부로 노출되어 있는 형태의 구조를 갖고 있으므로 정삼투 시스템에 적용 시 유도용질이 분리막 표면에 응집되어 시간이 지남에 따라 담수능력이 현저히 떨어지는 문제점도 안고 있다.

본 발명의 자성나노입자-금속유기구조 복합체는 고효율의 정삼투용 유도용질로서, 자성나노입자 및 친수성 유도용질이 결합되어 있다.

상기 자성 나노입자는 자성을 가지는 나노입자로서, 이로 인해 자성을 가지므로 담수화 후 자력선별로 유도용질을 분리할 수 있어 순수한 물과 유도용질의 분리회수가 가능하며, 바람직하게는 마그네타이트(Fe₃O₄) 나노입자일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 마그네타이트 나노입자는 자성을 강하게 띠고 있어 사용 후 회수가 용이하고 물을 끌어당기는 특성이 있어 삼투를 이용한 담수화 공정에 투입되는 용질로 적합하다.

상기 친수성 유도용질은 강한 친수성 물질로서, 이로 인해 여과유속이 높아 단위 시간당 많은 양의 담수를 생산할 수 있으며, 바람직하게는 티오글리콜산(TGA; thioglycolic acid)일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

상기 금속유기구조는 자성나노입자 및 친수성 유도용질이 결합된 입자의 바깥층에 금속유기물질로 보호막을 형성하는 것으로서, 이로 인해 유도용질이 여과막에 응집되는 것을 방지할 수 있으며, 바람직하게는 Cu₃btc₂ 구조일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

본 발명의 정삼투 유도용질은 하기 단계를 통해 제조될 수 있다.

(a) 자성나노입자를 친수성 유도용질로 코팅하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계에서 코팅된 자성 나노입자를 금속유기구조(MOF, metal organic framework)로 캡슐화 하는 단계;

상기 (a) 단계는 자성나노입자를 친수성 유도용질로 코팅하는 단계로, 여과 유속을 높이기 위함이며, 상기 자성 나노입자는 바람직하게는 Fe₃O₄ 나노입자일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 상기 친수성 유도용질은 바람직하게는 티오글리콜산(TGA; thioglycolic acid)일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

상기 (b) 단계는 친수성 유도용질이 결합된 자성나노입자를 금속유기구조로 감싸는 단계로, 유도용질이 여과막에 응집되는 것을 방지하기 위함이며, 상기 금속유기구조는 바람직하게는 Cu₃btc₂ 구조일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

본 발명의 자성나노입자-금속유기구조 복합체는 NaCl 및 기타 다른 유도용질을 사용할 경우에 비해 월등히 높은 여과유속을 보이면서도 분리막에 응집이 일어나지 않으므로 시간이 경과하더라도 여전히 안정된 유속을 나타내며, 담수화 후 자력선별로 유도용질을 분리할 수 있어 순수한 물과 유도용질의 분리회수가 가능하며 유도용질의 재사용이 가능해 경제성 또한 탁월하여 효과적인 정삼투 유도물질로서 사용될 수 있다.

이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. Fe₃O₄ 나노입자의 제조

마그네타이트(Fe₃O₄) 나노입자를 제조하기 위하여 H₂O 100 ml에 0.01 mole의 FeCl₂ (FeCl₂ · 4H₂O, 99%, Samchun) 와 0.02 mol의 FeCl₃ (FeCl₃ · 6H₂O, 97%, Samchun)를 완전히 용해시켰다. 상기 단계가 진행되는 동안 1 M의 NaOH (NaOH, 98%, Samchun) 수용액을 제조한 후 40 ℃까지 가열하였다. 상기 두 용액을 혼합하고 40 ℃에서 10 분 동안 반응시켰다. 두 용액을 혼합함과 동시에 검은 입자가 생성되었다. 반응이 끝난 후 NdFeB자석으로 침강시키고, 물로 세척하였다. 상기 침강 및 세척의 과정을 3회 반복하고, 공기 중에서 40℃로 건조하였다.

실시예 2. Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ 유기금속구조(MOF)의 제조

먼저, Fe₃O₄ 0.05 g과 티오글리콜산(TGA; thioglycolic acid) 0.29 mM를 10 mL 에탄올에서 24시간동안 교반하고, 24시간 후 생성물을 NdFeB 자석으로 침강시키고, 초순수로 2회 세척 및 에탄올로 1회 세척하였다. 세척 후 제조된 위 용액을 에탄올 200 mL에 다시 분산시켜 Fe₃O₄-TGA를 제조하였다.

제조된 Fe₃O₄-TGA를 유기금속구조로 캡슐화하기 위해, Cu(OAc)₂·H₂O 10 mM를 4 mL 에탄올 용액에 용해시켰다. 용해된 Cu(OAc)₂·H₂O 용액을 상기에서 제조된 Fe₃O₄-TGA 용액에 혼합시켜 15 분간 70 °C 환류 조건에서 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 에탄올로 3회 세척한 후, H₃btc 용액을 혼합하여 30분간 70 °C 환류 조건에서 반응시켰다. 반응이 끝난 생성물은 진공에서 150 °C로 6시간 동안 건조하였다.

실험예 1. 형상 분석

합성된 Fe₃O₄ 나노입자 및 Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자의 형상을 확인하기 위해 TEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타낸 바와 같이, 합성된 Fe₃O₄ 나노입자는 구형이었으며 TEM 상에서의 크기는 약 8 nm 이었고, Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자의 크기는 약 10 nm 이었다. Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자는 응집이 많아 FE-SEM으로는 단위 크기를 판별하기에는 어려웠다.

실험예 2. 여과유속 측정

제조한 물질의 여과유속을 측정하기 위한 시스템 구성도를 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타낸 바와 같이, 여과막(제조사: HTI)이 포함된 용기 본체에서는 공급용액과 유도용액이 병류식으로 흐른다. 상기 실시예 2에서 제조한 Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자를 0.1 g/L로 유도용액에 넣었다. 이때 여과유속이 공급용액에서 유도용액 방향으로 생기면 공급용액의 무게가 감소하며, 이때 생기는 무게변화를 저울(PAG2102, Ohaus)로 측정하여 여과유속을 확인하였으며, 그 결과를 도 3 및 표 1에 나타내었다. 정삼투 시스템에서 발생하는 공급용액에서 유도용액으로의 물전속(water flux)은 LMH(L/(m²h)) 단위를 사용하였고, LMH는 물이 유효면적당, 단위시간당 여과막을 통과하는 부피를 의미한다. 따라서 물의 시간에 따른 무게 변화와 물의 밀도 및 여과막의 유효넓이를 측정하여 여과유속을 알 수 있었다.

표 1

Materials	Specific water flux (LMH/g)	Particle size (nm)
NaCl (7.29 LMH)	0.124	X
NaCl (11.95 LMH)	0.204	X
NaCl (14.70 LMH)	0.252	X
Cu ₃ btc ₂	2.5	-
Fe ₃ O ₄ -TGA	2.8 (0.28 LMH)	~10
Fe ₃ O ₄ -TGA-Cu ₃ btc ₂	14.8	-

도 3 및 표 1에 나타낸 바와 같이, TGA가 코팅된 나노입자는 기존에 사용되는 입자-폴리머 보다 큰 여과유속을 보였으나 (2.8 LMH/g), 막에 부착되는 문제가 있었다. Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자는 TGA로 코팅된 나노입자가 막에 부착되는 것을 막아주므로 결과적으로 가장 높은 값인 14.8 LMH/g을 보였다.

반면, Fe₃O₄ 입자는 여과유속이 일어나지 않았다. 그 이유는 pH 중성에서 Fe₃O₄ 입자와 물분자와의 상호작용이 작기 때문으로 생각된다. Fe₃O₄-TGA-Cu₃btc₂ MOF 입자는 Fe₃O₄ 입자에 비해 높은 비표면적을 가지고 있으므로 물 분자와의 상호작용이 유리하여 여과유속이 Fe₃O₄보다 높게 측정되었다.

- [0012] 삭제
- [0013] 삭제
- [0014] 삭제
- [0015] 삭제
- [0016] 삭제
- [0017] 삭제
- [0018] 삭제
- [0019] 삭제
- [0020] 삭제
- [0021] 삭제
- [0022] 삭제
- [0023] 삭제
- [0024] 삭제
- [0025] 삭제
- [0026] 삭제
- [0027] 삭제
- [0028] 삭제
- [0029] 삭제

- [0030] 삭제
- [0031] 삭제
- [0032] 삭제
- [0033] 삭제
- [0034] 삭제
- [0035] 삭제
- [0036] 삭제
- [0037] 삭제
- [0038] 삭제
- [0039] 삭제
- [0040] 삭제
- [0041] 삭제
- [0042] 삭제
- [0043] 삭제
- [0044] 삭제
- [0045] 삭제
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제

[0048] 삭제

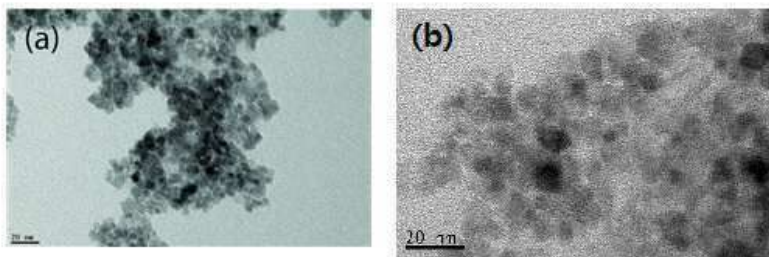
[0049] 삭제

[0050] 삭제

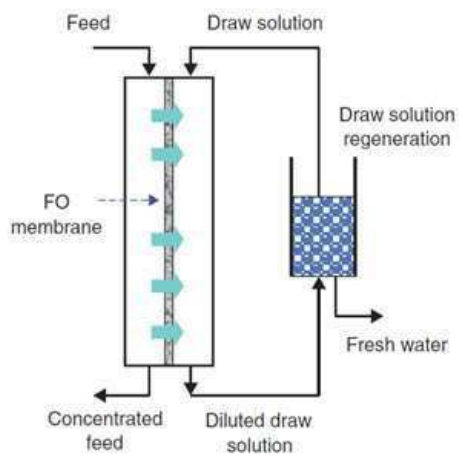
[0051] 삭제

도면

도면1



도면2



도면3

