



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월13일
(11) 등록번호 10-0957608
(24) 등록일자 2010년05월04일

(51) Int. Cl.

B01D 69/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0122364
(22) 출원일자 2007년11월28일
심사청구일자 2007년11월28일
(65) 공개번호 10-2009-0055438
(43) 공개일자 2009년06월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR100562043 B1

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

이규호

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 133동 205호

김인철

대전 유성구 관평동 한화꿈에그린아파트 105-801

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 유철종

(54) 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 2개 이상의 다중 채널을 갖는 금속 중공사 필터에, 특정의 입경을 가진 금속이 일정량 함유된 금속용액을 가압 및 소성하여 상기 중공사 필터의 내부에 금속이 코팅하는 연속적인 공정으로, 종래에 비해 용이하게 기공의 크기가 0.1 ~ 0.4 μm 이고 균일한 기공을 갖는 정밀여과막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

박주영

대전 중구 태평동 삼부아파트 21-76

정보름

대전 동구 가양동 391-30

권자영

대전 중구 태평동 버드내아파트 133-306

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-02002-0033-0000000000000

부처명 환경부

연구사업명 차세대핵심환경기술개발사업

연구과제명 고강도 MF, UF급 금속 중공사막 및 모듈 개발

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2008년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

다중채널을 갖는 금속 중공사 필터에, 입자크기가 0.1 ~ 2 μm 범위인 금속이 0.1 ~ 3 중량% 농도 범위로 함유된 금속용액을 0.1 ~ 5 기압 범위에서 가압하여 금속용액이 필터 내부에 코팅된 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터를 제조하는 단계와 ;

상기 금속이 코팅된 다중채널을 갖는 중공사 필터를, 600 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조하는 단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 채널은 2 ~ 20개인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 금속입자는 니켈, 알루미늄, 티타늄, 철, 구리 및 스테인레스 스틸 중에서 선택된 단일 금속, 2종 이상의 금속 혼합물 또는 이들 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 다중 채널을 갖는 금속 중공사 필터는 기공크기가 1 ~ 4 μm 범위이고, 기공도가 30 ~ 50% 범위이며, 투과도가 700 ~ 1000 L/m²hr 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 정밀여과막은 기공크기가 0.1 ~ 0.4 μm 범위이고, 기공도가 20 ~ 40% 범위이며, 투과도가 200 ~ 600 L/m²hr 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터의 기공을 줄여 정밀여과막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정밀여과막(Microfiltration Membrane, MF)은 0.1 ~ 1 μm 범위의 공경입자를 지닌 저압 여과막 공정을 일컫는 것으로, 주로 지아디아, 크립토스포리디움 등과 같은 병원성미생물 분리용, 수처리용 등의 분야에서 다양하게 사용되고 있다.

[0003] 정밀여과막 중 인장강도, 역세척강도 및 내구성 등을 개선하기 위하여 금속을 함유하여 제조되는 금속 정밀여과막은 금속 입자를 소결할 경우 금속 입자간의 고온에서 결합에 의해 기공이 형성되어 기공크기가 1 μm 이상 되는 필터가 제조되며, 이를 1 μm 이하의 기공을 만들기 위해서는 금속입자 또는 무기 세라믹 입자를 기공 내에 충전시킨 후 개질하는 별도의 공정을 수행하여야 하는 번거로움이 있다.

[0004] 특히, 충전물질로 금속입자를 사용하는 경우에는 수작업으로 수행되어 연속작업이 불가능 할 뿐만 아니라 균일

한 기공을 형성시키기가 어려운 문제가 있다. 또한, 무기 세라믹 입자를 사용하는 경우에는 결합이 없는 코팅층을 형성하기 위해 많은 시간이 소요되는 코팅-건조-소성 과정을 수 차례 반복해야 하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 종래에 비해 손쉬우면서, 연속적인 공정 수행이 가능한 방법으로 균일한 기공 크기를 갖는 금속 정밀 여과막을 제조하는 새로운 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명은 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터에, 입자크기가 0.1 ~ 2 μm 범위인 금속이 0.1 ~ 3 중량% 농도 범위로 함유된 금속용액을 0.1 ~ 5 기압 범위에서 가압하여 금속용액이 필터 내부에 코팅된 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터를 제조하는 단계와 ; 상기 금속이 코팅된 다중채널을 갖는 중공사 필터를, 600 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조하는 단계를 포함하여 이루어진 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막의 제조방법에 그 특징이 있다.

효 과

[0007] 본 발명에 따라 제조된 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막의 제조방법은 종래에 비해 손쉽고 용이하게 연속적인 방법으로 수행이 가능하고, 가압에 의한 방법을 이용하므로 다중채널 내부에 금속입자의 코팅이 가능하며, 균일한 기공을 갖는 정밀여과막의 제조가 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터에, 특정의 입자크기 및 저농도를 갖는 금속용액을 가압 및 소성하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 종래에 비해 안정된 코팅층 보유가 가능하며, 수작업으로 금속입자를 기공 내로 강제 함침시키는 코팅방법보다 간단하고 재현성이 우수할 뿐만 아니라 동등이상의 투과유량을 나타낸다.

[0009] 이하 본 발명에 따라 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0010] 먼저, 2개 이상의 다중채널 구체적으로는 2 ~ 20개의 채널을 갖는 금속 중공사 필터를 제조한다. 이는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 본 출원인에 의해 제시된 대한민국 특허등록 제10-562043호와 유사한 방법을 수행할 수 있다. 본발명은 상기 등록특허와 거의 유사하게 진행되나, 등록특허는 단일 채널을 가지고 본 발명은 다중채널을 갖는 데 큰 차이가 있다. 이러한 채널은 방사노즐의 개수에 따라서 변경될 수 있는 것이나, 이는 강도가 크게 달라지며, 등록특허는 내부로의 코팅 수행이 원활하지 못하므로 본 발명이 목적으로 하는 효과 발현이 어려운 문제가 있다.

[0011] 상기 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터는 금속입자와 합성고분자를 용해시킨 후 방사하여 제조된다.

[0012] 금속입자는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 구체적으로 니켈, 알루미늄, 티타늄, 철, 구리 및 스테인레스 스틸 중에서 선택된 단일금속, 2종 이상의 금속 혼합물 또는 이들 금속의 산화물을 사용할 수 있다. 이러한 금속입자는 30 ~ 60 중량% 사용되며, 상기 사용량이 30 중량% 미만이면 금속입자가 상전이 과정에서 빠져 나와 중공사 형성이 곤란하며, 60 중량%를 초과하는 경우에는 다중채널을 갖는 중공사 필터를 제조 시, 점도가 너무 높아 고분자 용액이 노즐을 통과하는 데 불가능한 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 이러한 금속입자의 크기는 0.01 ~ 20 μm 범위를 유지하며, 상기 입자 크기가 0.01 μm 미만이면 금속입자 분말의 단가가 너무 높아서 경제성이 떨어지고, 기공의 크기가 5 μm 이상으로 형성되어 너무 큰 기공을 가지므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

- [0013] 이러한 금속입자 분말이 함유된 소결되기 전의 전구체를 형성시키기 위한 합성고분자는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 극성용매에 용이하게 용해되는 폴리술폰계, 비닐계폴리머계, 셀룰로오스계 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 폴리술폰계를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 이러한 합성고분자는 10 ~ 20 중량% 사용되며, 상기 사용량이 10 중량% 미만이면 다중채널을 형성하기에 점도가 너무 낮아서 전구체 형성이 되지 않고 풀어지는 현상을 보이며, 20 중량%를 초과하는 경우에는 용액의 점도가 너무 커져서 방사가 어려운 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0015] 이들을 용해시키기 위한 용매는 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 특성을 갖는 극성 용매로 구체적으로 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸설폭사이드 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 상기 용액은 30 ~ 60 중량% 농도범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0016] 다음으로, 상기 분리막 전구체를 물에 침지시킨 후 고분자를 산화시킨다. 상기 산화는 고온의 열에 의한 산화를 수행한다. 이때, 고분자의 산화에 의해 전구체 내에 고분자가 존재하지 않게 하기 위하여 공기 중에서 산화를 실시한다. 상기 산화 시 온도는 600 ~ 900 °C 범위, 바람직하기로는 600 ~ 800 °C 범위에서 수행하며, 상기 온도가 600 °C 미만이면 고분자의 산화가 불완전하며, 900 °C를 초과하는 경우에는 금속입자가 소결되기 전에 다중채널이 함몰이 일어나는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0017] 다음으로 상기 고분자가 산화된 분리막 전구체를 소결하여 금속 필터를 제조한다. 이때, 소결은 질소와 수소의 혼합가스를 유지하는 분위기에서 수행하는 바, 질소와 수소는 60 ~ 90 : 10 ~ 40 부피비로 사용하는 것이 좋다. 상기 수소가 10 부피비 미만이면 단일홀과는 달리 충분한 환원이 일어나지 않으며, 수소가 40 부피비를 초과하는 경우에는 경제성이 맞지 않아 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 이러한 혼합가스는 30 ~ 100 cc/분의 속도로 사용하며, 상기 속도가 30 cc/분 미만이면 환원이 충분히 일어나지 않아서 금속산화물 형태로 유지되며 100 cc/분을 초과하는 경우에는 혼합가스의 소비속도가 너무 크고 100cc/min 보다 큰 효과를 기대할 수 없어서 상기 범위 내에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 소결온도는 1100 ~ 1400 °C 범위를 유지하는 바, 상기 온도가 1100 °C 미만이면 강도가 떨어지고, 1400 °C를 초과하는 경우에는 소결이 너무 많이 발생하여 형태의 축소가 너무 일어나고 기공도가 떨어지는 문제가 있다.
- [0018] 상기에서 제조된 다중 채널을 갖는 금속 중공사 필터는 기공크기가 1 ~ 4 μm범위이고, 기공도가 30 ~ 50 % 범위이며, 투과도가 700 ~ 1000 L/m²hr 범위를 나타낸다.
- [0019] 다음으로, 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터에, 입자크기가 0.1 ~ 2 μm 범위인 금속이 0.1 ~ 3 중량% 농도 범위로 함유된 금속용액을 0.1 ~ 5 기압 범위에서 가압하여 금속용액이 필터 내부에 코팅된 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터를 제조한다.
- [0020] 상기 금속은 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터 제조에 사용된 금속과 동일하나, 다만, 입자크기와 금속을 함유한 용액의 농도에 특징이 있다. 금속입자의 크기가 0.1 μm 미만이면 기공을 채우지 못하고 모두 빠져 나오게 되어 기공을 줄이기가 불가능하며, 2 μm를 초과하는 경우에는 기공 내로 채워지지 않고 기공이 아닌 표면에만 부착되어 기공을 줄이기가 어려워진다. 또한, 상기 금속을 함유한 금속용액의 농도가 0.1 중량% 미만이면 입자가 기공을 채울 수 있는 최소농도를 벗어나 기공을 줄이는 효과가 없으며, 3 중량%를 초과하는 경우에는 기공내부 뿐만 아니라 표면까지도 코팅되어 여유 기공을 만들기가 어려워진다.
- [0021] 이러한 코팅은 가압에 의해 금속용액이 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터 내부에 코팅되어 필터가 가진 기공의 크기를 현격히 줄이게 되는 것이다. 상기 가압은 0.1 ~ 5 기압 범위에서 0.5 ~ 2 시간동안 수행되는 바, 상기 압력이 0.1 기압 미만이면 기공 내부로 금속입자의 함침이 어렵고, 압력이 5기압을 초과하는 경우에는 기공을 모두 막아서 기공도가 현격히 줄어드는 문제가 발생함으로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0022] 다음으로 금속이 코팅된 다중채널을 갖는 중공사 필터를, 600 ~ 1000 °C에서 소성하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조한다. 상기 소성은 코팅된 금속입자를 소결시키기 위하여 수행되는 것으로 소성온도가 600 °C 미만이면 입자의 소결이 잘 일어나지 않아서 금속입자가 빠져 나오고 1000 °C를 초과하는 경우에는 소결이 너무 많이 일어나서 기공도가 급격히 떨어지는 결과를 나타낸다.
- [0023] 상기 정밀여과막은 기공크기가 0.1 ~ 0.4 μm 범위이고, 기공도가 20 ~ 40 % 범위이며, 투과도가 200 ~ 600 L/m²hr 범위를 나타낸다.

[0024] 이하 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] **실시예 1-1 : 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터 제조**

[0026] 폴리술폰 10 중량%, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 40 중량%, 5 마이크론 크기의 니켈 분말 50 중량%로 이루어진 분산액을 제조하였다. 다음으로, 외부직경이 3 mm이고 노즐 내부에 내부응고제가 들어갈 수 있는 주입구가 7개 있는 방사노즐에 주입하여 다중채널을 형성시킨 중공사 형태로 방사한 후, 증류수에 응고시켰다. 이후에 전구체를 물 속에서 침지하여 용매와 물의 교환을 통하여 제거하고, 고온 연소에서 고분자를 산화시킨 후, 질소/수소 분위기하에서 금속입자를 소결하였다.

[0027] 혼합가스의 흐름속도는 100 cc/min으로 하며 공기분위기 하에서 10 °C/min 상승속도로 700 °C까지 올리고 1시간 유지하여 고분자 물질을 산화시킨 후 20 °C/min의 상승속도로 1300 °C에서 1시간 유지하여 소결을 완료하여 30 °C/min으로 냉각하였다.

[0028] 상기에서 제조된 니켈 중공사 필터는 직경이 2.5 mm이고, 채널이 7개 형성되고, 각 채널의 직경은 0.5 mm이고, 기공크기는 1 ~ 4 μm이고, 기공도는 약 50 %이며, 투과유량은 1기압에서 900 L/m²hr이었다.

[0029] **실시예 1-2 : 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막**

[0030] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 다공채널을 갖는 중공사 필터를 에폭시 접착제인 5 Minute Epoxy 제품(Devcon사, 에폭시 수지와 폴리메르캡탄 아민이 함유된 제품)로 각 끝을 접착한 후, 가압펌프에 연결시켜서 입자크기가 1 μm 범위인 니켈 입자가 1 중량% 농도로 니켈 수용액을 가압시켰다. 이때, 압력계를 설치하여 1 기압에서 운전하여 2 기압까지 압력이 증가할 때까지 가압을 수행하였다. 이후에 수소/질소가 10/90 부피비를 유지하고, 700 °C에서 1시간 동안 소결하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 정밀여과막을 제조하였다. 상기 제조된 정밀여과막은 기공크기가 0.1 ~ 0.4 μm범위이고, 기공도는 약 40 %이며, 투과유량은 400 L/m²hr이었다.

[0031] **실시예 2**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 니켈 대신에 다음 표 1에 나타난 바와 같이 금속의 종류를 달리하여 다중채널을 갖는 금속 중공사 필터를 제조한 후, 이를 이용하여 정밀여과막을 제조하였다.

표 1

| 금속의 종류 | 중공사필터 | | | 정밀여과막 | | |
|----------|-----------|---------|----------------------------|-----------|---------|----------------------------|
| | 기공크기 (μm) | 기공도 (%) | 투과유량 (L/m ² hr) | 기공크기 (μm) | 기공도 (%) | 투과유량 (L/m ² hr) |
| 알루미늄 | 2 ~ 7 | 30 | 800 | 0.3 ~ 1 | 20 | 400 |
| 티타늄 | 1 ~ 6 | 40 | 600 | 0.4 ~ 0.9 | 30 | 300 |
| 철 | 2 ~ 6 | 30 | 600 | 0.2 ~ 0.8 | 20 | 150 |
| 구리 | 2 ~ 8 | 40 | 700 | 0.3 ~ 0.7 | 30 | 300 |
| 스테인레스 스틸 | 5 ~ 13 | 40 | 900 | 0.5 ~ 1.2 | 30 | 600 |

[0033] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 금속의 종류를 달리하여 수행한 결과 니켈을 사용하여 제조한 결과가 기공이 작고 기공도가 우수하며 투과유량이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] **실시예 3**

[0036] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 다공채널을 갖는 중공사 필터(1 ~ 4μm, 기공도 50%, 투과유량 900

L/m²hr)를 다음 표 2에 나타낸 바와 같은 입자 크기 및 농도를 갖는 니켈 수용액을 이용하여 정밀여과막을 제조하였다.

표 2

| 니켈 입자의 크기 및 농도 | 정밀여과막 | | |
|-----------------|-----------|---------|----------------------------|
| | 기공크기 (μm) | 기공도 (%) | 투과유량 (L/m ² hr) |
| 0.1 μm, 0.5 중량% | 0.2 | 30 | 400 |
| 0.1 μm, 2 중량% | 0.1 | 30 | 300 |
| 0.5 μm, 2.5 중량% | 0.1 | 40 | 600 |
| 1.5 μm, 1 중량% | 0.3 | 30 | 300 |
| 2 μm, 1 중량% | 0.4 | 20 | 200 |

[0037]

[0038]

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 니켈입자가 0.5 μm이고 농도가 2.5 중량%인 경우가 기공크기가 작고 기공도가 높아서 투과유량이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

[0039]

비교예 1

[0040]

기존 특허에 공개되어 있는 방법을 사용하여 본 특허의 방법을 비교하여 단일홀과 다중채널 중공사막 및 정밀여과막의 특성을 살펴보았다.

[0041]

중공사 형태의 고분자/금속 전구체를 제조하기 위해 분산액을 제조하였다. 폴리술폰 7 중량%, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 28 중량%, 니켈입자(입자크기 3 μm) 65 중량%로 이루어진 분산액을 제조한 후, 방사노즐(직경 1.5 mm)에 주입하여 중공사 형태로 방사하고, 증류수에 응고시켰다. 이후에 용매를 제거한 후 고온 연소로(furnace)에서 고분자를 산화시킨 후, 질소/수소 분위기하에서 금속입자를 소결한다. 혼합가스의 흐름속도는 250 cc/min으로 하며 공기분위기하에서 5 °C/min의 상승속도로 600 °C까지 올리고 2시간 유지하여 고분자 물질을 산화시킨 후 10 °C/min의 상승속도로 1150 °C에서 2시간 유지하여 소결을 완료하여 20 °C/min으로 냉각한다.

[0042]

최종 니켈 중공사 분리막은 직경 1 mm, 두께 0.1 mm의 성상을 가지며 기공크기는 1 ~ 2 μm이며, 기공도는 약 30%이다. 니켈 중공사 분리막에 0.5 μm 니켈입자를 손으로 문질러 강제적으로 기공 내로 함침시킨 후 600 °C에서 소결시킨 결과 기공크기는 0.5 μm, 기공도는 20%, 1기압에서의 투과유량은 200 L/m²hr로 측정되었다.