(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0092518
(43) 공개일자 2015년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0012994
(22) 출원일자 2014년02월05일
심사청구일자 2014년02월05일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13 (성주동, 한림푸르지오아파트) 102-1402
엄정혜
서울특별시 성북구 정릉로 402(돈암동, 현대아파트) 101-1412
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 20 항

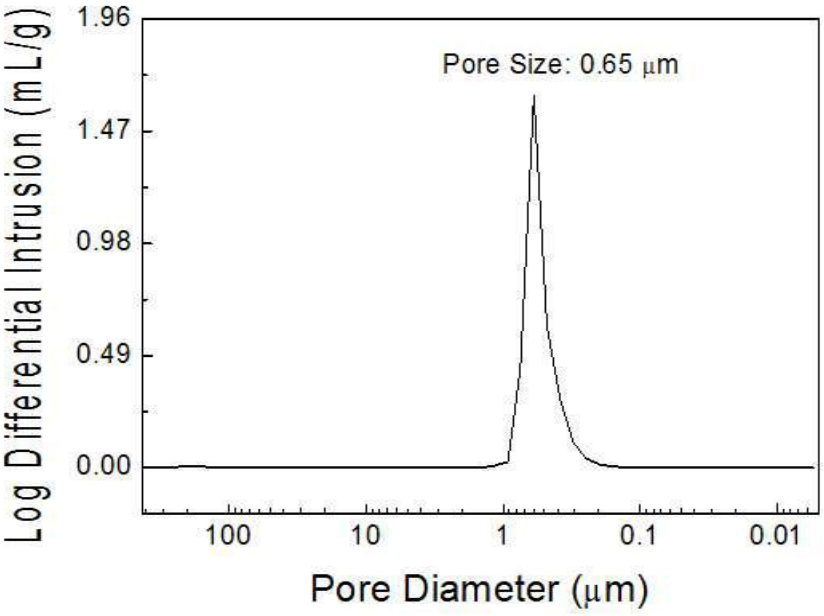
(54) 발명의 명칭 **세라믹 코팅층을 가지는 다공질 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 분리막**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 점토계 원료 분말, 소결 첨가제, 유기 첨가제를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계; (d) 세라믹 전구체, 유기 첨가제 및 용매를 혼합하여 코팅용 슬러리를 제조하는 단계; (e) 상기 단계

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



(d)에서 얻어진 슬러리를 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체에 도포하는 단계; 및 (f) 상기 단계 (e)에서 얻어진 소결체를 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 분리막에 대한 것으로서, 상기 제조방법에 의하면 종래의 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 실리카 등을 주원료로 사용한 세라믹 분리막에 비해 획기적으로 저렴한 점토계 원료를 사용하여 제조함으로써 원료비용을 절감시키고, 소성온도를 1100oC 이하로 획기적으로 낮춤으로서 공정비용을 절감함으로써 추가적인 경제성을 확보할 수 있고, 상기 제조방법에 의해 제조된 세라믹 분리막은 점토계 재질의 다공성 분리막에 세라믹이 코팅된 구조를 가져 기계적 강도와 열적 안정성이 우수하고, 특히, 상기 다공질 점토 분리막의 표면층 및 내부층의 기공을 세라믹이 고르게 코팅하여 다공질 세라믹 분리막이 갖고 있는 내식성, 내마모성의 장점을 가지며, 단일 기공크기 분포를 가지므로 기름(oil) 등의 분리 특성이 매우 우수하고, 상기 세라믹 코팅층으로 인해 통기성이 감소되는 현상이 거의 나타나지 않아 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터, 기체 분리용 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인 등에 장기간 사용될 수 있다.

(72) 발명자

김영욱

서울 도봉구 도봉로 136가길 73, 102동604호 (창동 826, 북한산휴플러스아파트)

염희종

경기도 성남시 수정구 성남대로1379번길 28 (복정동, 상아탑빌라) B02

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3680
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	한국기계연구원 부설 재료연구소주요사업
연구과제명	다공성 세라믹 분리막 제조 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 점토계 원료 분말, 소결 첨가제, 유기 첨가제를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계;

(c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계;

(d) 세라믹 전구체, 유기 첨가제 및 용매를 혼합하여 코팅용 슬러리를 제조하는 단계;

(e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 슬러리를 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체에 도포하는 단계; 및

(f) 상기 단계 (e)에서 얻어진 소결체를 열처리하는 단계를 포함하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 점토계 원료 분말 70 내지 99.5 중량%, 소결 첨가제 0.1 내지 10 중량% 및 유기 첨가제 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 점토계 원료는 점토(clay), 운모(mica), 몬모리로나이트 (montmorillonite), 카오리나이트(kaolinite), 할로이사이트(halloysite), 파이로필라이트(pyrophyllite), 일라이트(illite), 벤토나이트(bentonite), 활석(talc) 및 규조토(diatomite) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 소결 첨가제는 소듐보레이트, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ $BaCO_3$, MgO, CaO, SrO 및 BaO로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 유기 첨가제는 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에틸렌글리콜(polyethylen glycol), 메틸셀루로오즈(methyl cellulose), 알지네이트(alginate), 글리세린(glycerin) 및 폴리카복실레이트(polycarboxylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 혼합 분말은 기공 형성제 15 중량% 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 기공 형성제는 카본블랙인 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)는 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스 성형, 압출성형 또는 분말 사출 성형을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 성형체를 900 내지 1100°C의 온도범위에서 10분 내지 10 시간 동안 유지하면서 대기 중에서 소결하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 (d)에서는, 가열에 의하여 분해 또는 합성되어 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 또는 실리카 (SiO_2)를 생성하는 1종 이상의 세라믹 전구체 1 내지 50 중량%, 유기 첨가제 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 코팅용 슬러리를 제조하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 세라믹 전구체는 알루미늄(Al), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 보헤마이트(AlOOH), 알루미늄 이소프로퍼옥사이드(aluminum isopropoxide ($Al(OCH(CH_3)_2)_3$)), 티타늄(Ti), 산화티타늄(TiO 또는 Ti_2O_3), 티타늄 이소프로퍼옥사이드(titanium isopopoxide($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 티타늄 n-부톡사이드(titanium n-butoxide($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$)), 티타늄 메톡사이드(titanium methoxide ($Ti(OCH_3)_4$)), 지르코늄(Zr), 지르콘($ZrSiO_4$), 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$), 지르코늄 클로라이드($ZrCl_4$), 지르코늄 이소프로퍼옥사이드(zirconium isopropoxide ($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$○$(CH_3)_2CHOH$)), 지르코늄 터트 뷰톡사이드 (zirconium tert-butoxide($Zr(OC(CH_3)_3)_4$)) 및 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS)) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (d)는 브이 믹서 (V-mixer), 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill) 또는 어트리션밀(attrition mill)을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 (e)는 유동코팅법(flow coating), 스핀코팅법(spin coating), 딥코팅법(dip coating) 및 분사 코팅법(spray coating)으로부터 선택되는 1종 이상의 방법을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 단계 (f)는 800℃ 내지 1050℃의 온도범위에서 5분 내지 10시간 동안 유지하면서 대기 중에서 열처리하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 세라믹 분리막.

청구항 16

제15항에 있어서, 기공율(porosity)이 20 내지 50 %인 것을 특징으로 하는 세라믹 분리막.

청구항 17

제15항에 있어서, 굽힘 강도(flexural strength)가 15 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹 분리막.

청구항 18

제15항에 있어서, 기공크기 분포가 단일 기공크기 분포(unimodal pore size distribution)을 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹 분리막.

청구항 19

제15항에 있어서, 평균기공크기가 0.01 내지 10 ㎛인 것을 특징으로 하는 세라믹 분리막.

청구항 20

제15항에 기재된 세라믹 분리막을 포함하여 이루어지며, 기름의 제거율이 85% 이상인 기름에 오염된 용액의 정화용 필터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 점토 기반 세라믹 분리막의 표면에 분리막의 물리적 강도, 열적 안정성 및 통기도 특성 향상을 위한 세라믹 코팅층이 형성된 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 세라믹 분리막은 지표수로부터 음용수를 제조하기 위한 정수처리, 바닷물을 식수로 만들기 위한 해수담수화 처리, 오폐수의 정화를 위한 정수처리, 식료품이나 의약품의 정제, 폐기가스의 여과, 리튬 이차전지의 분리막 등 다양한 산업적 응용분야를 가지며, 그 중 대표적인 것은 수질 정화용 분리막으로 사용되는 것이다. 현재 산업 분야에 널리 사용되고 있는 분리막은 고분자 분리막이나, 고분자 분리막은 기계적 강도가 낮고 화학적 안정성과 온도저항성이 낮은 단점이 있다. 반면에 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비해서 내열성, 내약품성, 내오염성, 내용매성이 우수하고, 고온에서 열적 안정성이 우수하여 고온에서도 사용가능한 장점을 갖고 있으나, 고분자 분리막에 비해 가격이 너무 고가라는 단점을 갖고 있어서 널리 사용되지 못하고 있다.

[0003] 수처리용 세라믹 분리막 및 필터와 관련하여 다수의 특허가 제안된바 있다. 이 중 대표적인 것으로서, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 구리, 철, 스테인레스 스틸 중에서 선택되는 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자 분말과, 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아 중에서 선택되는 세라믹 분말을 사용하고, 기공 형성제로 고분자를 첨가하여 500-700℃ 온도 범위에서 고분자 산화공정 및 1000~1600℃ 온도 범위에서 소결하는 공정으로 제조하는 금속-세라믹 분리막 및 그 제조방법이 알려져 있다[특허문헌 0001].

[0004] 또한, 비대칭 다층 세라믹 필터 및 그 제조방법과 이를 이용한 정수시스템에 관한 것으로서, 비대칭 다층 세라

믹 필터는 원통 형상의 세라믹 지지층, 세라믹 지지층 표면에 적층된 적어도 하나의 세라믹 코티층을 포함하고, 세라믹 필터의 각 층은 그 체적 전체에 포함되어 있는 은나노 입자를 포함하고 있는 것을 특징으로 한다. 한편, 필터의 기재가 되는 세라믹은 알루미나 분말을 사용하여 1350-1450°C 온도 범위에서 소성하여 형성되고, 상기 세라믹 코팅층은 1300-1350°C 온도 범위에서 소성하여 형성되는 제조 방법이 제시된바 있다[특허문헌 0002].

[0005] 한편, 주재인 다공성 이산화규소에, 이산화티타늄, 점토분말을 포함하는 혼합물을 성형 및 1250°C 이하의 온도에서 소성하여 제조된 다공질 세라믹 기재에 이산화티타늄과 다공성 이산화규소를 포함하는 슬러리를 도포하여 800~1000°C에서 소성하여 중간 여과막을 형성하고, 상기 중간 여과막에 이산화티타늄 졸용액을 도포하여 600~1000°C로 소성하여 상층 여과막을 형성하는 다공성 세라믹 분리막을 제조하는 제조방법 및 세라믹 필터에 대한 기술도 공지된 바 있다[특허문헌 0003].

[0006] 그러나, 상기와 같이 현재 널리 연구되거나 사용중인 다공성 세라믹 분리막의 재질의 주원료는 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 등으로 한정되어 있다.

[0007] 하지만, 상기와 같이 기존에 제시된 기술은, (1) 천연 원료인 점토계 원료에 비해 매우 고가인 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자 분말, 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아 등으로 한정되어 있어서, 기존의 수처리용 고분자 분리막에 비해 매우 고가인 단점을 갖고 있고, (2) 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자 분말, 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아 등의 소성에는 고온 소성이 필요하다는 단점을 갖고 있다.

[0008] 따라서, 상기에서 언급한 종래 기술에 비해 제조비용을 획기적으로 낮출 수 있는 다공성 세라믹 분리막의 제조 공정이 요구되고 있는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0819418호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0861078호

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1234490호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 종래의 세라믹 분리막의 단점인 경제성의 문제점을 해결하기 위해 기존의 세라믹 분리막 제조 공정에 사용되는 주원료인 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아 등의 고가 원료를 대체할 수 있는 저렴한 원료를 이용하되, 기존의 세라믹 분리막의 장점을 그대로 구현할 수 있는 세라믹 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 분리막을 제공하고, 나아가, 상기 세라믹 분리막을 포함하여 이루어짐으로써 기름을 포함하는 오폐수에서 기름을 걸러내는데 매우 효과적인 정화용 필터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, (a) 점토계 원료 분말, 소결 첨가제, 유기 첨가제를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계; (d) 세라믹 전구체, 유기 첨가제 및 용매를 혼합하여 코팅용 슬러리를 제조하는 단계; (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 슬러리를 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체에 도포하는 단계; 및 (f) 상기 단계 (e)에서 얻어진 소결체를 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 세라믹 분리막을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 세라믹 분리막을 포함하여 이루어지는 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법에 의하면 종래의 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 실리카 등을 주원료로 사용한 세라믹 분리막에 비해 획기적으로 저렴한 점토계 원료를 사용하여 제조함으로써 원료비용을 절감시키고, 소성온도를 1100℃ 이하로 획기적으로 낮춤으로서 공정비용을 절감함으로써 추가적인 경제성을 확보할 수 있고, 상기 제조방법에 의해 제조된 세라믹 분리막은 점토계 재질의 다공성 분리막에 세라믹이 코팅된 구조를 가져 기계적 강도와 열적 안정성이 우수하고, 특히, 상기 다공질 점토 분리막의 표면층 및 내부층의 기공을 세라믹이 고르게 코팅하여 다공질 세라믹 분리막이 갖고 있는 내식성, 내마모성의 장점을 가지며, 단일 기공크기 분포를 가지므로 기름(oil) 등의 분리 특성이 매우 우수하고, 상기 세라믹 코팅층으로 인해 통기성이 감소되는 현상이 거의 나타나지 않아 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터, 기체분리용 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인 등에 장기간 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본원 실시예 1에서 제조된 단일 기공크기 분포를 갖는 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공분포를 측정한 결과이다.

도 2는 본원 실시예 1 에서 제조된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편의 표면구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 본원 실시예 1에서 제조된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 단면 구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명에 따른 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법은 (a) 점토계 원료 분말, 소결 첨가제, 유기 첨가제를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계; (d) 세라믹 전구체, 유기 첨가제 및 용매를 혼합하여 코팅용 슬러리를 제조하는 단계; (e) 상기 단계 (d)에서 얻어진 슬러리를 상기 단계 (c)에서 얻어진 소결체에 도포하는 단계; 및 (f) 상기 단계 (e)에서 얻어진 소결체를 열처리하는 단계를 포함하며, 이하에서 상기 각 단계에 대해 상세히 설명한다.

[0017] 참고로, 본 명세서에 있어서 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막이란, 점토계 원료를 주성분으로 하는 다공성 점토 기반 분리막 기재의 표면층 및/또는 내부층에 세라믹 전구체(ceramic precursor)로부터 형성된 세라믹 코팅층이 형성되어 있는 기공 구조를 갖는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 의미한다.

[0018] 본 발명에 따른 세라믹 분리막 제조방법의 단계 (a)에서는 점토계 원료 분말, 소결 첨가제 및 유기 첨가제를 포함하는 원료를 공지의 습식 또는 건식 혼합 방법을 통해 균일하게 혼합된 분말을 제조하며, 습식 혼합의 경우에는 필요에 따라 상기 조성물을 부분 건조 또는 완전 건조하는 과정을 더 거칠 수 있다. 이때, 각 성분들을 혼합하여 균일한 조성물을 형성하기 위한 구체적인 수행 방법은, 해당 성분들이 균일하게 혼합된 분말을 형성할 수 있는 방법이기만 하면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 브이믹서(V-mixer), 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등을 통해 기계적으로 혼합하여 혼합 분말을 형성할 수 있다.

[0019] 본 단계 (a)에서 얻어지는 혼합 분말은 바람직하게는 점토계 원료 분말 70 내지 99.5 중량%, 소결 첨가제 0.1 내지 10 중량% 및 유기 첨가제 0.1 내지 20 중량%를 포함할 수 있다.

[0020] 이때, 상기 점토계 원료는 점토(clay), 운모(mica), 몬모리로나이트 (montmorillonite), 카오리나이트(kaolinite), 할로이사이트(halloysite), 파이로필라이트(pyrophyllite), 일라이트(illite), 벤토나이트

(bentonite), 활석(talc) 및 규조토(diatomite)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0021] 그리고, 상기 소결 첨가제는 소듐보레이트, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ $BaCO_3$, MgO, CaO, SrO 및 BaO로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 그리고, 상기 유기 첨가제는 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에틸렌글리콜(polyethylen glycol), 메틸셀루로오즈(methyl cellulose), 알지네이트(alginate), 글리세린(glycerin) 및 폴리카복실레이트(polycarboxylate)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 나아가, 본 단계 (a)에서 얻어지는 혼합 분말은 전술한 주성분 외에 카본블랙 등과 같은 기공 형성제를 추가로 포함할 수 있으며, 이와 같이 기공 형성제가 포함될 경우 혼합 분말 전체 중량 기준으로 15 중량% 이하로 포함되는 것이 바람직한데, 이는 기공 형성제의 함량이 15 중량%를 초과하면 다공성 세라믹 코팅층의 기공율이 너무 높아져서 원하는 분리 특성을 얻기가 어렵기 때문이다.

[0024] 다음으로, 상기 단계 (b)는 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계로서, 이때 사용되는 성형 방법은 프레스 성형, 냉간 정수압 성형, 압출성형, 분말 사출 성형 등의 성형 등 소결 공정을 진행하기에 적합한 형상을 지니는 성형체를 얻을 수 있는 방법인 이상 그 제한이 없으나, 프레스 성형은 평판형 분리막 제조에 용이하고, 압출성형은 튜뷰형 분리막 성형체 제조의 용이성 측면 및 경제적인 측면에서 바람직하다. 한편, 상기 성형체는 디스크(disc), 펠릿(pellet), 튜브(tube) 형상 등 사용하고자 하는 용도에 적합하게 그 형태의 제약 없이 제조될 수 있다.

[0025] 상기 단계 (c)에서 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계로서, 아래에서 본 단계를 수행하기 위한 바람직한 소결 조건에 대해 상세히 기술한다.

[0026] 본 단계에서의 소결은 900 내지 1100°C의 온도범위에서 하는 것이 바람직한데, 소결 온도가 900°C 미만이면 점토계 원료로 이루어진 기재의 소결성이 떨어져서 기계적 강도가 현저히 낮아지는 단점이 있고, 1100°C를 초과하면 소결이 과도하게 진행되어 기공율이 20% 미만으로 낮아져, 다공성 분리막으로 적합하지 않고, 무엇보다도 높은 소결 온도에 따른 경제성 저하라는 종래 기술의 단점을 그대로 답습하게 되는 문제가 생긴다.

[0027] 한편, 본 단계의 소결은 상기 소결 온도 범위에 속하는 임의의 온도 T1 및 T2 (단, T1 < T2)를 결정한 후, T1으로부터 T2까지 소결 시간 동안 서서히 상승시키면서 수행해도 좋고, 상기 소결 온도 범위에 속하는 소정 온도로 소결 시간 내내 유지하면서 수행해도 좋다. 소정 온도로 유지하여 소결하는 경우, 하나의 온도 수준만으로 유지할 수도 있고, 복수의 온도 수준으로 유지할 수도 있으며, 이때, 복수 온도 수준으로 유지하는 경우에는, 각 온도 수준에서의 유지 시간을 동일 또는 상이하게 할 수 있다.

[0028] 다음으로, 소결 시간과 관련해서는, 소결 시간이 10분 미만이면 소결이 어려우며, 소결 시간이 10 시간을 초과하면 제조 공정의 비용 면에서 바람직하지 않은바, 상기에서 언급한 소결 온도에서 10분 내지 10 시간 동안 유지하면서 소결하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 소결 분위기와 관련해서는, 진공 분위기, 환원 분위기, 불활성 분위기 등에서 소결을 해도 좋으나, 대기중에서 소결하는 것이 가장 경제적이고, 기계적 물성도 우수하기 때문에 대기중에서 소결하는 것이 가장 바람직하다.

[0030] 다음으로, 상기 단계 (d)는, 본 발명에 따라 최종적으로 얻어지는 세라믹 분리막에 있어서 점토 기반 분리막 기재 표면층 및/또는 내부층의 표면에 형성되어 점토 기반 분리막 기재의 물리적 강도, 열적 안정성 및 통기도 특성을 개선하는 기능을 하는 코팅층(즉, 상층 여과막)의 형성에 사용하기 위한 코팅용 슬러리를 제조하는 단계로서, 상기 코팅용 슬러리는 세라믹 전구체 1 내지 50 중량% 및 유기 첨가제 0.1 내지 10 중량%를 용매를 이용해 혼합해 얻어지며, 필요에 따라 분산제와 결합제 등과 같은 통상적인 유기 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0031] 이때, 각 성분들을 혼합하여 균일한 조성물을 형성하기 위한 방법은, 해당 성분들이 균일하게 혼합되어 조성물을 형성할 수 있는 방법이기만 하면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 브이 믹서 (V-mixer), 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등을 이용한 밀링(milling) 또는 혼합 공정을 통해 기계적으로 혼합하여 코팅용 슬러리를 제조할 수 있다.

[0032] 그리고, 상기 세라믹 전구체로는 가열에 의하여 분해 또는 합성되어 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 또는 실리카 (SiO_2) 등의 산화물을 생성할 수 있는 1종 이상의 물질을 사용할 수 있으며, 이러한 세라믹 전구체의 구체적인 예로는 알루미늄(Al), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 보헤마이트(AlOOH), 알루미늄 이소프로퍼옥사이드(aluminum isopropoxide ($Al(OCH(CH_3)_2)_3$)), 티타늄(Ti), 산화티타늄(TiO 또는 Ti_2O_3), 티타늄 이소프로퍼옥사이드(titanium isopopoxide($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), 티타늄 n-부톡사이드(titanium n-butoxide($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$)), 티타늄 메톡사이드(titanium methoxide ($Ti(OCH_3)_4$)), 지르코늄(Zr), 지르콘($ZrSiO_4$), 수산화지르코늄($Zr(OH)_4$), 지르코늄 클로라이드($ZrCl_4$), 지르코늄 이소프로퍼옥사이드(zirconium isopropoxide ($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$○$(CH_3)_2CHOH$)), 지르코늄 터트 뷰톡사이드(zirconium tert-butoxide($Zr(OC(CH_3)_3)_4$)) 및 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS)) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 1050°C 이하의 온도에서 분해 또는 합성되어 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 또는 실리카 (SiO_2) 등의 산화물을 생성하는 전구체는 어떤 것을 사용해도 무방하다.

[0033] 또한, 상기 세라믹 전구체는 용액에 용해되는 경우는 그 입도에 제한이 없고, 용해되지 않는 경우에도 입도가 특별히 제한되지는 않으나, 평균 직경이 0.01 내지 10 ㎛인 것이 바람직하다. 세라믹 전구체의 평균 입도가 0.01 ㎛ 미만인 경우에는 다공성이 저하되어 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 용량(보통 '통기도'로 표현)이 현저히 떨어져, 통상의 기름에 오염된 수용액의 정화 처리에 요구되는 세라믹 분리막의 평균 기공 직경을 만족할 수 없고, 반대로 10 ㎛ 이상이면 소결성이 떨어져서 1050°C 이하의 열처리에 의해 견고한 코팅층을 얻기가 곤란하기 때문에 바람직하지 못하다.

[0034] 상기 유기 첨가제로는 상기 단계 (a)와 관련해 언급한 바 있는 유기 첨가제를 사용할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 용매는 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로, 경제성 측면을 고려하여 물, 메탄올, 에탄올 또는 프로판올 등을 사용할 수 있다.

[0036] 한편, 상기 코팅용 슬러리는 세라믹 전구체 1 내지 50 중량% 및 유기 첨가제 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직한데, 세라믹의 전구체 함량이 1 중량% 미만이면 다공성 점토 분리막을 충분히 코팅하지 못하여 효과적인 물리적 강도, 열적 안정성 및 통기도 특성을 기대할 수 없고, 반대로 50 중량%를 초과하면 세라믹 전구체 슬러리 내부에서 침전이 발생할 수 있고, 충분한 분산 안정성을 얻기 어렵고, 코팅 시에도 균일한 코팅층을 얻

을 수 없고, 또한, 유기 첨가제 함량이 0.1중량% 미만이면, 코팅층의 분산 또는 점토 기재위에 코팅되었을 때 결합력이 충분치 못하고, 유기 첨가제 함량이 10 중량%을 초과하면 세라믹 코팅층 제조용 슬러리의 점도가 너무 높아져서 균일한 코팅층의 제조가 매우 어렵다.

[0037] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 (e)는 상기 단계 (c)에서 얻어진 성형체, 즉, 점토 기반 분리막 기재에 단계 (d)에서 얻어진 코팅용 슬러리를 도포 하는 단계로서, 본 단계에서 점토 기반 분리막 기재의 표면층 및/또는 표면층에 도포하는 방법은 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 유동코팅법(flow coating), 스핀코팅법(spin coating), 딥코팅법(dip coating), 분사 코팅법(spray coating) 또는 이들의 혼합 방법 등 다양한 방법을 사용할 수 있다. 그 중에서도 균일한 코팅층을 얻기 위하여는 딥코팅법 이나 분사코팅법이 바람직하다. 또한 코팅 후 건조방법으로는 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 원적외선이나 전자선 등의 조사 방법에 의해 건조할 수 있으나, 50 내지 150℃ 온도 범위에서 열풍 건조하는 것이 바람직하다.

[0038] 마지막으로, 상기 단계 (f)는 상기 단계 (e)에서 얻어진 코팅용 슬러리가 도포된 소결체를 열처리하는 단계로서, 본 단계에서 이루어지는 열처리 온도는 800℃ 내지 1050℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 800℃ 미만이면 세라믹 코팅층의 소결이 불충분하여 다공성 세라믹 분리막으로 사용하기에 충분한 기계적 강도가 나오지 않고, 세라믹 전구체로부터 세라믹 코팅층의 형성이 충분히 이루어지지 않으며, 소결 온도가 1050℃를 초과하면 세라믹 코팅층의 소결이 과도하게 진행되어 기공율이 20% 미만으로 낮아져, 다공성 분리막으로 적합하지 않고, 무엇보다도 높은 열처리 온도에 따른 경제성 저하라는 종래 기술의 단점을 그대로 답습하게 되는 문제가 생긴다.

[0039] 또한, 열처리 시간과 관련해서는, 상기 소결 온도에서 5분 내지 10시간 동안 유지하면서 열처리하는 것이 바람직하다. 소결 시간이 5분 미만이면 세라믹 전구체로부터 세라믹으로 완전히 전이되기가 어려우며, 열처리 시간이 10시간을 초과하면 제조 공정의 비용 면에서 바람직하지 않다.

[0040] 열처리 분위기와 관련해서는, 진공 분위기, 환원 분위기, 불활성 분위기 등에서 열처리 해도 좋으나, 대기압 하에서 열처리 하는 것이 가장 경제적이고, 기계적 물성도 우수하기 때문에 대기압 하에서 열처리 하는 것이 가장 바람직하다.

[0041] 상기에서 자세히 기술한 제조방법에 의해 제조된, 세라믹 코팅층을 가지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 20 내지 50 %의 기공율(porosity)을 가지고, 기공크기가 0.01 내지 10 μm 여서 다공성 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등의 재료에 요구되는 충분한 내구성, 우수한 분리 효율, 압력 손실 저감 등의 특성을 가진다.

[0042] 특히, 점토 기반 분리막 기재 상에 형성되어 있는 세라믹 코팅층은 그 두께가 0.01 내지 10 μm인 것이 바람직한데, 0.01 μm 미만인 경우에는 세라믹 코팅층의 효과가 충분히 나타나지 않아, 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 능력(기름 제거율)이 현저히 떨어지는 문제점이 있고, 코팅층의 두께가 10 ㎛을 초과할 경우에는 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져서. 즉 미세 기공 층의 두께가 너무 두꺼워서, 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 능력(기름 제거율)이 현저히 떨어지고, 물리적 강도가 저하되는 문제점이 있다.

[0043] 또한, 상기 세라믹 코팅층은 다공성 점토 분리막 기재의 표면층 또는 내부층에만 형성될 수도 있으나. 그보다는 표면층 및 내부층 모두 형성된 것이 분리막의 열적 안정성 향상 및 기름 제거율 향상에 더욱 효과적이다.

[0044] 그리고, 본 발명에 따른 세라믹 분리막은 세라믹 코팅층을 구비함으로써 열적 안정성과 물리적 강도가 향상되기 때문에 다공성 분리막으로 사용시 유체의 누설을 최소화할 수 있으며, 15 MPa 이상의 굽힘 강도(flexural

strength)를 가져 각종, 분리막, 필터 등에 요구되는 내구성을 충족시킨다.

[0045] 상기와 같은 특장점을 가지는 본 발명에 따른 세라믹 분리막은 세라믹 멤브레인용 지지체는 물론, 그 자체가 수질정화용 세라믹 멤브레인 및 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등의 용도로 효과적으로 사용될 수 있다.

[0046] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0047] **<실시예 1>**

[0048] 본 실시예에서는 아래와 같이 단계 1-1 내지 1-3를 실시해 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0049] 1-1 다공성 점토 분리막 기재의 제조

[0050] 점토광물로서 상용 규조토 32.4 중량%, 상용 카오리나이트 12.5 중량%, 상용 벤토나이트 9.9 중량%, 상용 탈크 9.9 중량%, 소결 첨가제로서 소듐보레이트 1.3 중량% 및 $BaCO_3$ 0.7 중량%, 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜 3.3 중량%를 물 30 중량% 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 금형몰드로 50 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하여 직경이 50 mm 이고 높이가 5 mm 인 성형체를 제작하였다. 상기 성형체를 80°C의 건조로에서 12시간 동안 건조 후 1050°C에서 1시간 동안 대기중에서 소결하여 평판형 점토질 기재를 제조하였다.

[0051] 1-2 세라믹 전구체 포함 코팅용 슬러리의 제조

[0052] 알루미나 전구체로서 알루미늄 이소프로퍼옥사이드 16 중량%, 유기 첨가제로서 폴리에틸렌글리콜 1 중량% 및 용매로서 에탄올 83 중량%를 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 3시간 동안 혼합함으로서 알루미나 전구체 포함 코팅용 슬러리를 제조하였다.

[0053] 1-3 다공성 세라믹 코팅 점토 분리막 제조

[0054] 상기 1-1의 방법으로 제조된 다공성 점토 분리막 기재를 상기 1-2의 방법으로 제조된 알루미나 전구체 포함 슬러리에 딥코팅 방법으로 코팅하고 열풍 오븐에서 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하여 세라믹 전구체 코팅 성형체를 제조한다. 상기 성형체를 대기중에서 1000℃에서 3시간 동안 열처리하여서 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0055] 상기에서 제조된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편에 대해 아래 식 (1)을 이용해 그 부피밀도(bulk density)를 구한 후, 이를 이용해 아래 식 (2)로부터 기공도(porosity)를 측정하였다.

[0056] $$부피밀도(g/cm^3) = 건조질량(g) / 부피(cm^3) \quad (1)$$

[0057] $$기공도(\%) = (1 - 부피밀도/이론밀도)\times 100 \quad (2)$$

[0058] 상기 식에서 이론밀도는 시편을 분쇄한 후 피크노미터 (pycnometer)를 사용하여 측정하였다. 곡강도는 3점 굽힘 실험으로 측정하였고, 이 때 하중을 가하는 속도(cross-head speed)는 0.5 mm/min 로 하였고, 3점 굽힘 시험의

지지대간 거리(span)는 30 mm로 하였다. 평균기공크기는 수은기공장치 (AutoPore IV9500 v1.04, Micromeritics Instrument Corporation)를 사용하여 측정하였다.

[0059] 그 결과, 상기에서 제조된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공율은 42.5%였고, 곡강도는 30.1 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.65 μm이었다. 상기 다공성 점토질 기재의 기공 분포는 도 1과 같다. 실시예 1의 세라믹 분리막의 표면을 전자현미경으로 촬영한 사진은 도 2와 같고, 세라믹 분리막의 단면의 사진은 도 3과 같다.

[0060] **<실시예 2>**

[0061] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하되, 다공성 점토 분리막 성형체를 소결시, 1000°C에서 6시간동안 대기 중에서 소결하였고, 상기 판상형 다공성 점토질 기재에 실시예 1과 동일한 방법으로 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0062] 제조된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공율은 34.9%였고, 곡강도는 33.5 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.69 μm 이었다.

[0063] **<실시예 3>**

[0064] 점토광물로서 상용 규조토 45.7 중량%, 상용 카오리나이트 18.3 중량%, 상용 벤토나이트 14.4 중량%, 상용 탈크 14.4 중량%, 소결 첨가제로서 소듐보레이트 1.9 중량% 및 $CaCO_3$ 1.0 중량%, 유기바인더로서 메틸셀루로오즈 3.0 중량% 및 폴리비닐알콜 1.3 중량%를 분말 혼합용 브이믹서를 사용하여 5시간 동안 혼합하여 점토질 분리막 기재용 원료 혼합물을 준비하였다.

[0065] 상기 점토질 분리막 기재용 원료 혼합물 70.1 중량%에 물 18.4 중량%, 유기 첨가제로 가소제인 글리세린 5.1 중량% 및 폴리카복실레이트 0.6 중량%, 습윤제인 폴리에틸렌글리콜 5.8 중량%를 혼합한 용액을 혼련기에 투입하여 3회 이상 혼련하여 압출성형용 배토를 준비하였다.

[0066] 상기 압출성형용 배토를 진공압출기를 이용하여 원통형 형상의 세라믹 성형체를 성형하였다. 원통형 세라믹 성형체를 75°C의 건조로에서 24시간 이상 건조한 후, 1100°C의 온도에서 1시간 동안 소결하여 점토질 멤브레인 기재를 준비하였다.

[0067] 제조된 튜브형 점토질 세라믹 기재를 180 mm 간격으로 절단하였고, 직경은 40 mm, 두께는 5 mm 이었다.

[0068] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 실시예 1에서 준비한 알루미나 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 1000℃에서 3시간 동안 열처리하여서 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0069] 이렇게 준비된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 35.7%였고, 평균 곡강도는 27.9 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.67 μm이었다.

[0070] **<실시예 4>**

[0071] 실시예 3과 동일한 원료와 동일한 방법으로 원통형 형상의 점토질 성형체를 성형하였고, 실시예 3과 달리 1050°C의 온도에서 2시간 동안 소결하여 점토질 멤브레인 기재를 준비하였다.

[0072] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 실시예 1에서 준비한 알루미나 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 1000℃에서 1시간 동안 열처리하여서 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0073] 이렇게 준비된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 35.2%였고, 평균 곡

강도는 30.1MPa 이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.65 ㎛이었다.

[0074] **<실시예 5>**

[0075] 실시예 3과 동일한 원료와 동일한 방법으로 원통형 형상의 점토질 성형체를 성형하였고, 실시예 3과 달리 1000°C의 온도에서 3시간 동안 소결하여 점토질 멤브레인 기재를 준비하였다.

[0076] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 실시예 1에서 준비한 알루미나 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 1000℃에서 1시간 동안 열처리하여서 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0077] 이렇게 준비된 알루미나 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 34.6%였고, 평균 곡강도는 33.1 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.57 ㎛이었다.

[0078] **<실시예 6>**

[0079] 실시예 3과 동일한 원료와 동일한 방법으로 원통형 형상의 점토질 성형체를 성형하였고, 실시예 3과 달리 1000°C의 온도에서 2시간 동안 소결하여 점토질 멤브레인 기재를 준비하였다.

[0080] 티타니아 전구체로서 티타늄 이소프로퍼옥사이드 16 중량%, 유기 첨가제로서 폴리에틸렌글리콜 1 중량% 및 용매로서 에탄올 83 중량%를 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 3시간 동안 혼합함으로서 티타니아 전구체 슬러리를 제조하였다.

[0081] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 상기에서 준비한 티타니아 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 950℃에서 1시간 동안 열처리하여서 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0082] 이렇게 준비된 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 34.8%였고, 평균 곡강도는 32.2 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.39 ㎛이었다.

[0083] **<실시예 7>**

[0084] 점토광물로서 상용 규조토 30.5 중량%, 상용 카오리나이트 26.6 중량%, 상용 벤토나이트 16.5 중량%, 상용 탈크 18.0 중량%, 상용 일라이트 (illite) 2.1 중량%, 소결 첨가제로서 소듐보레이트 1.5 중량% 및 $SrCO_3$ 1.5 중량%, 유기바인더로서 메틸셀루로오즈 3.3 중량%를 분말 혼합용 브이믹서를 사용하여 6시간 동안 혼합하여 점토질 분리막 기재용 원료 혼합물을 준비하였다.

[0085] 상기 점토질 분리막 기재용 원료 혼합물 70.1 중량%에 물 18.5 중량%, 유기 첨가제로 가소제인 글리세린 5.7 중량%, 결합재인 메틸셀룰로오즈 3.0 중량%, 습윤제인 폴리에틸렌글리콜 2.7 중량%를 혼합한 용액을 혼련기에 투입하여 3회 이상 혼련하여 압출성형용 배토를 준비하였다.

[0086] 상기 압출성형용 배토를 진공압출기를 이용하여 원통형 형상의 세라믹 성형체를 성형하였다. 원통형 세라믹 성형체를 80°C의 건조로에서 24시간 이상 건조한 후, 1050°C의 온도에서 1시간 동안 소결하여 점토질 멤브레인 기재를 준비하였다.

[0087] 제조된 튜브형 점토질 세라믹 기재를 180 ㎜ 간격으로 절단하였고, 직경은 40 ㎜, 두께는 5 ㎜이었다.

[0088] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 실시예 6에서 준비한 티타니아 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 900℃에서 4시간 동안 열처리하여서 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0089] 이렇게 준비된 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 34.8%였고, 평균 곡강도는 36.4 MPa이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.65 ㎛이었다.

[0090] **<실시예 8>**

[0091] 점토광물로서 상용 규조토 30.5 중량%, 상용 카오리나이트 26.6 중량%, 상용 벤토나이트 16.5 중량%, 상용 탈크 17.1 중량%, 상용 몬모리로나이트 3.0 중량%, 소결 첨가제로서 소듐보레이트 2.0 중량% 및 $BaCO_3$ 1.0 중량%, 유기바인더로서 메틸셀루로오즈 3.3 중량%를 분말 혼합용 브이믹서를 사용하여 6시간 동안 혼합하여 점토질 분리막 기재용 원료 혼합물을 준비하였다.

[0092] 제조된 튜브형 점토질 세라믹 기재를 180 mm 간격으로 절단하였고, 직경은 40 mm, 두께는 5 mm이었다.

[0093] 상기 튜브형 점토질 세라믹 기재를 실시예 6에서 준비한 티타니아 전구체 슬러리에 담지하여 코팅층을 형성한 후 80°C의 온도로 24시간 이상 건조하였다. 이후 대기중에서 900℃에서 5시간 동안 열처리하여서 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0094] 이렇게 준비된 티타니아 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균기공율은 34.8%였고, 평균 곡강도는 36.4MPa 이었으며, 평균 기공 크기는 수은기공도 측정법으로 측정시 0.37㎛이었다.

[0095] **<실험예> 실시예 1 내지 8에서 제조된 세라믹 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 대상으로 한 기름 제거율(rejection rate) 측정**

[0096] 실시예 1 내지 8에서 제조된 세라믹 코팅층이 형성된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막이 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터로 사용되기에 적합한 품질을 가졌는지 확인하기 위해 각 분리막 시편에 대해 다음과 같이 기름 제거율(rejection rate)을 측정하였다.

[0097] (a) 1000 ppm의 기름 농도를 갖는 기름(kerosine)과 물의 혼합 용액에 기름의 분산제로서 트윈 80번 (Tween #80)을 100 ppm 첨가하여 고속 호머지나이저 (homogenizer) 및 초음파 분산기를 사용하여 기름-물 에멀전(emulsion) 용액을 제조하였고, (b) 본 발명에서 제조된 다공성 세라믹 코팅 점토 분리막을 사용하여 공기압 1 기압을 가하여 여과(filtration) 실험을 하였고, (c) 본 발명에서 제조된 다공성 세라믹 코팅 점토 분리막의 여과성능을 UV/VIS 분광광도계(Spectrophotometer, Thermo Fisher Scientific사의 Evolution 60 사용)를 이용하여 여과 전과 후의 기름에 대한 흡광 파장 및 흡광 강도를 측정하여 아래 식 (3)을 사용하여 제거율을 측정하였다.

[0098] $$\text{제거율}(\%) = (1 - \text{여과액의 기름농도}(ppm) / \text{여과전 용액의 기름농도}(ppm)) \times 100 \quad (3)$$

[0099] 상기 식 (3)을 사용하여 계산된 실시예 1 내지 8에서 제조된 다공성 세라믹 코팅 점토 세라믹 분리막의 기름 제거율은 [표 1]에 나타내었다.

표 1

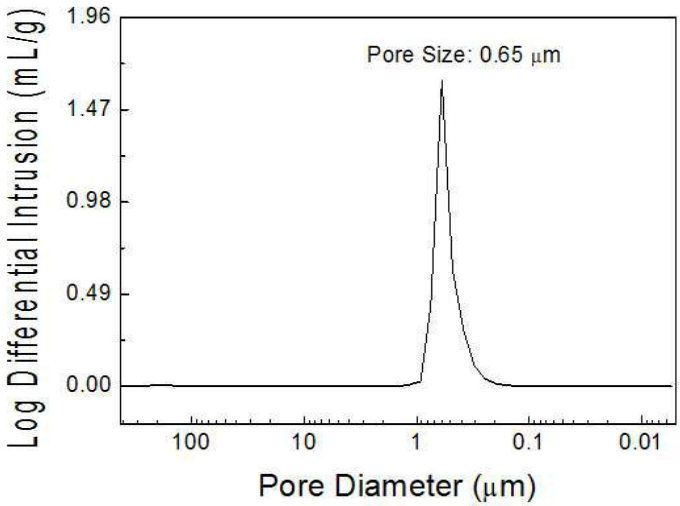
[0100] 실시예 1-8에서 제조된 시편의 기름 제거율

시편	제거율 (rejection rate)
실시예1	92.1%
실시예2	91.5%
실시예3	97.3%
실시예4	90.7%
실시예5	89.7%
실시예6	88.5%
실시예7	87.7%

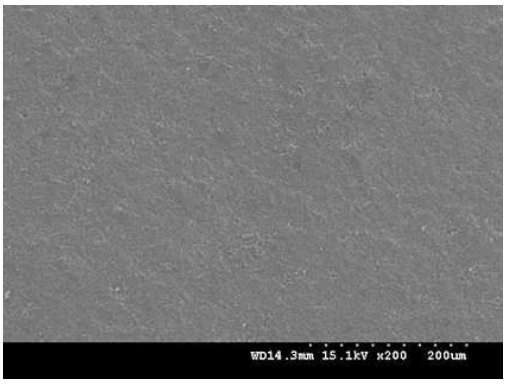
실시예8	98.7%

도면

도면1



도면2



도면3

