



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0148044
(43) 공개일자 2023년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/06 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) C02F 103/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0088 (2022.08)
B01D 61/364 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-0047175

(22) 출원일자 2022년04월15일

심사청구일자 2022년04월15일

(71) 출원인

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

임근배

경상북도 경주시 강동면 유금강정길 79-32

조성진

대전광역시 유성구 대학로 99, 5호관 311호(궁동, 공과대학)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

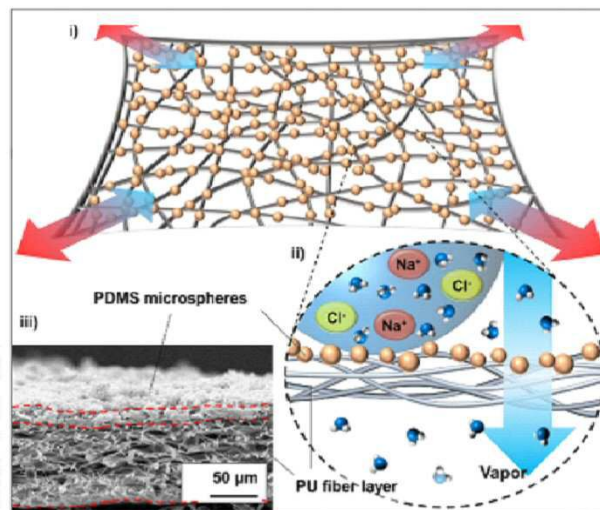
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신축 가능한 초소수성 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 막증류법

(57) 요약

본 발명은 분리막 젖음 방지를 위해 기공 크기 조성시에 초소수성을 유지하며, 기공 크기 조절이 가능한 신축성이 있는 재료를 포함하여 투과 유속을 증가시킬 수 있는 초소수성 분리막에 관한 것이다. 본 발명은 신축성 재료를 포함하는 섬유막 층; 상기 섬유막 층이 소수성 미소구체로 코팅되는 코팅층을 포함하고, 상기 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경되는 초소수성 분리막 및 이의 제조방법을 제공하고, 상기 초소수성 분리막을 이용하는 막증류법을 제공한다. 본 발명의 초소수성 분리막을 제공한다.

대표도 - 도2b



(52) CPC특허분류

B01D 67/0086 (2013.01)

B01D 69/12 (2022.08)

B01D 71/06 (2013.01)

C02F 1/447 (2013.01)

B01D 2323/04 (2013.01)

B01D 2325/021 (2022.08)

B01D 2325/38 (2013.01)

C02F 2103/08 (2013.01)

(72) 발명자

김형욱

대전광역시 유성구 대학로 99, 5호관 311호(궁동, 공과대학)

양성진

경상북도 포항시 북구 새천년대로583번길 4, 헤르메스 305호(용흥동)

홍성경

경상북도 포항시 남구 지곡로127번길 30, 1동 601호(지곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711113152

과제번호 2020R1A2C2007017

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구

연구과제명 염호와 해수 자원 모두에 적용 가능한 이온 농도 분극 현상 기반 리튬 회수 시스템

개발 및 대용량화 연구

기 여 율 9/10

과제수행기관명 포항공과대학교

연구기간 2020.03.01~2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711119904

과제번호 2017M3C1B2085292

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 STEAM연구

연구과제명 다채널, 고선택비 생체친화형 장기 이식용 양방향 신경전극 개발

기 여 율 1/10

과제수행기관명 한국과학기술연구원

연구기간 2020.07.01~2020.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

신축성 재료를 포함하는 섬유막 층; 및
상기 섬유막 층이 소수성 미소구체로 코팅되는 코팅층을 포함하는, 초소수성 분리막으로서,
상기 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경되는, 초소수성 분리막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 신축성 재료는 폴리우레탄, 폴리에스테르(PE), 폴리디메틸실록산(PDMS), 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 술폰화 폴리아릴렌테오에테르술폰(SPTES), 실리콘고무, 아크릴고무, SBS고무, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌(PIB), 폴리클로로프렌로부터 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고,
상기 섬유막의 섬유 직경이 0.1 내지 3.0 μm 인, 초소수성 분리막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 소수성 미소구체는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리(락트산-코-글리콜산) (PLGA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리스티렌(PS), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)로부터 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고,
상기 소수성 미소구체의 직경이 2.0 μm 이하인, 초소수성 분리막.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 소수성 미소구체는 상기 PDMS 및 상기 PVDF-HFP를 포함하고,
상기 PDMS 및 상기 PVDF-HFP의 중량비가 1:0.8 내지 1.2인, 초소수성 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율은 길이를 기준으로 20% 이상 및 120% 이하인, 초소수성 분리막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 변형율이 20% 이상 및 120% 이하일 때, 평균 기공 직경이 2.343 μm 이상 및 4.493 μm 이하인, 초소수성 분리막.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 변형율이 20% 이상 및 120% 이하일 때, 최대 기공 직경이 $5.416\ \mu\text{m}$ 이상 및 $8.274\ \mu\text{m}$ 이하인, 초소수성 분리막.

청구항 8

신축성 재료를 포함하는 용액을 전기 방사하여 섬유막을 제조하는 단계;

상기 섬유막을 소수성 미소구체를 포함하는 용액을 전기 분무하여 코팅하는 단계; 를 포함하는 초소수성 분리막의 제조방법으로서,

상기 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경되는, 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 신축성 재료를 포함하는 용액 또는 상기 소수성 미소구체를 포함하는 용액에서,

용매는 테트라히드로푸란(THF) 및 디메틸포름아미드(DMF)의 중량비가 40:60 내지 60:40인 혼합 용매이고, 상기 혼합 용매는 전체 용액 중량을 기준으로 90 내지 95 중량%인, 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 섬유막을 제조하는 단계 또는 코팅하는 단계에 있어서,

상기 신축성 재료를 포함하는 용액 또는 상기 소수성 미소구체를 포함하는 용액을 0.1 내지 5.0 mL/h의 주입 속도로 노즐과 수집기 사이의 간격 1 내지 50cm에 걸쳐 1 내지 30 kV의 전압을 인가하여 수행하는, 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항의 초소수성 분리막을 이용하는, 막증류법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 초소수성 분리막의 투과 유속이 20 내지 $40.3\ \text{L/m}^2\text{h}$ 인, 막증류법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 초소수성 분리막의 염제거율이 99.9% 이상인, 막증류법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신축성 재료를 이용하여 기공 크기 조절이 가능한 초소수성 분리막 및 이를 이용한 막증류법 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 담수화 기술은 현재 해수, 지하수 및 폐수를 포함한 다양한 염수 또는 오염원에서 담수를 획득하여 담수 부족 문제를 해결하는 데 사용된다.

[0003] 담수화 기술 중 역삼투법(RO)은 가장 높은 에너지 효율을 보이며 현재 전 세계 담수화 용량의 60% 이상을 차지한다. 그러나 역삼투법은 역삼투압 분리막의 허용 오차를 크게 이상하는 삼투압의 고염수를 처리에 적용하기 어렵다는 단점이 있었다.

[0004] 직접 접촉 막증류법(Direct contact Membrane Distillation; DM)은 증기 분자만을 따뜻한 식염수 공급 채널에서 소수성 미세 다공성 막을 통해 차가운 투과 채널로 이동시키는 유망한 담수화 기술 중 하나로, 담수화 기술의 원동력은 공급 채널과 투과 채널 사이의 온도 차이에 의해 생성된 증기압 구배이다.

[0005] 역삼투법과 같은 압력 구동 분리막 공정과 달리 막증류법은 열 구동 분리 기술의 일종으로 작동 압력이 낮고 용질 제거율이 높다는 장점이 있다. 다만, 액체에서 증기로의 불가피한 상 변화로 인해 에너지 효율이 낮으며 역삼투법에 비해 투과 유속이 낮다는 단점이 있으나, 에너지 효율에 대한 단점은 막증류법이 끓는점 이하의 저급 열에너지를 사용하여 작동 가능하다는 점에서 큰 문제가 되지 않을 것이다.

[0006] 따라서, 현재의 막증류법의 해결 과제는 분리막이 젖지 않으면서 물의 투과 유속을 향상시키는 것이다.

[0007] 최근 몇 년 동안 분리막 젖음을 감소시키거나 방지할 수 있는 초소수성, 옴니포빅(omniphobicity) 또는 이중 친수성-소수성 등의 특수한 표면 습윤성을 갖는 새로운 분리막의 제조 기술에 상당한 발전이 있었다. 예를 들어 한국 공개특허공보 제10-2015-0076508호는 원자층 증착법을 이용하여 다공성 분리막에 친수성 산화막층을 증착한 후 소수성 박막층을 추가 형성하는 막증류용 친수성-소수성 이중 층 분리막을 개시한다.

[0008] 반면, 투과 유속이 높아지기 위해서는 다공성 분리막의 기공 크기가 커져야 하는데, 다공성 분리막의 기공크기가 커지면 분리막 젖음이 발생할 가능성이 높아져, 분리막 젖음 방지 및 투과 유속 상승의 두 가지 조건을 모두 충족시킬 수 있는 최적화된 기공 크기의 조절 방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2015-0076508호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 분리막 젖음 방지를 위해 기공 크기 조성시에 초소수성을 유지하며, 기공 크기 조절이 가능한 신축성이 있는 재료를 포함하여 투과 유속을 증가시킬 수 있는 초소수성 분리막에 대한 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 분리막은 신축성 재료를 포함하는 섬유막 층; 상기 섬유막 층이 소수성 미소구체로 코팅되는 코팅층을 포함하고, 상기 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경되는 초소수성 분리막을 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따른 초소수성 분리막의 제조방법은 신축성 재료를 포함하는 용액을 전기 방사하여 섬유

유막을 제조하는 단계; 및 상기 섬유막을 소수성 미소구체를 포함하는 용액을 전기 분무하여 코팅하는 단계; 를 포함하고 상기 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경되는 초소수성 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시에는 상기 초소수성 분리막을 이용하는 막증류법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 초소수성 분리막은 초소수성으로 인한 액체진입압력의 상승 및 분리막 젖음성을 현저히 감소시킬 수 있는 동시에, 상기 초소수성 분리막을 변형하여 기공 크기를 조절할 수 있어 투과 유속의 조절이 가능하다. 특히, 변형에 의해 기공 크기를 확대하여 물의 투과 유속을 증가시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 초소수성 분리막은 담수 분리에 따라 염수의 염 농도가 고농도로 증가할 때 담수 분리 효율이 떨어지는 문제를 개선할 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 효과로는 산업용 폐수나 태양열을 이용하여 간단한 방법으로 도달할 수 있는 상대적으로 저온(약 60℃)의 염수를 이용하여 담수를 제조할 수 있어 소비 에너지를 최소화할 수 있다.

[0017] 본 발명의 초소수성 분리막의 도입으로 분리막의 기공 크기를 구체적으로 제어할 수 있어, 활용 분야를 해수 담수화, 폐수 및 상수도 처리, 초순수 및 음용수 제조 등으로 확장할 수 있음으로, 막증류법 분리막의 미래 상업화 및 상용화에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 초소수성 분리막의 변형에 따른 증기 이동 양상을 나타낸다.

도 2a는 본 발명의 초소수성 분리막 제조 공정의 개략도이다.

도 2b는 (i)본 발명의 초소수성 분리막에 기계적 변형을 가하여 (ii) 초소수성 분리막의 기공 크기 조절 및 투과 유속 증가에 대한 개념도이고, (iii) 본 발명의 초소수성 분리막 단면의 SEM 이미지이다.

도 2c는 본 발명의 전기 방사를 통한 폴리우레탄 섬유막층의 표면 구조 사진을 나타낸다.

도 2d는 전기 분무를 통해 PDMS 미소구체를 코팅한 후 코팅층의 표면 구조 사진(b), 탄성 및 비탄성 이중막의 표면 구조 사진(c)를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 초소수성 분리막에 0%에서 150% 범위의 기계적 변형 하에서 실시예 및 비교예의 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 4는 초소수성 분리막에 기계적 변형을 적용하는 경우에 초소수성을 유지하는지 여부를 촬영한 사진이며, 물 방울을 빨간색으로 염색하였다.

도 5은 본 발명의 초소수성 분리막에 워터젯을 수행하는 경우에 물이 투과되지 않는 양상을 나타낸다.

도 6a는 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 물의 접촉각을 나타내는 그래프이다.

도 6b는 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 물의 슬라이딩 각도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 평균 기공 크기와 최대 기공 크기를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 기공 크기 분포를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 액체진입압력의 측정값(LEPm) 및 계산값(LEPc)을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 초소수성 분리막의 변형율에 따른 투과 유속을 나타내는 그래프이다.

도 11는 본 발명의 초소수성 분리막의 투과 채널에서 변형율에 따른 유체의 전도도를 나타낸다.

도 12는 막증류법 공정의 컴퓨터 시뮬레이션을 위한 막증류법 분리막 모듈 내부의 공급 채널, 투과 채널 및 초소수성 분리막의 모델링을 나타낸다.

도 13은 0.0 내지 0.5초 동안 온도 구배, 투과 유속 구배 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 14는 기계적 변형을 적용하여 제어된 기공 직경에 따른 초소수성 분리막의 실험 및 계산된 막증류법 투과 유

속 값 간의 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 발명을 상세하게 설명한다. 구현에는 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.
- [0020] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 또한, 본 명세서에 기재된 구성요소의 물성 값, 치수 등을 나타내는 모든 수치 범위는 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해하여야 한다.
- [0023] **초소수성 분리막**
- [0024] 본 발명의 일 실시예의 초소수성 분리막은 신축성 재료를 포함하는 섬유막 층; 및 섬유막 층이 소수성 미소구체로 코팅되는 코팅층을 포함하는, 초소수성 분리막으로서, 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경된다.
- [0025] 신축성 재료는 폴리우레탄, 폴리에스테르(PE), 폴리디메틸실록산(PDMS), 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 술폰화 폴리아릴렌티오에테르술폰(SPTES), 실리콘고무, 아크릴고무, SBS고무, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌(PIB), 폴리클로로프렌으로부터 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 폴리우레탄이다. 신축성 재료가 폴리우레탄인 경우 뛰어난 신축성을 나타내며 인장 강도, 신율 등 기계적 물성이 우수해 기계적 변형에 적합하다.
- [0026] 섬유막의 섬유 직경은 0.1 μm 내지 3.0 μm 일 수 있다. 구체적으로, 섬유막의 섬유 직경은 0.5 μm 내지 2.0 μm , 1.0 μm 내지 1.8 μm , 1.1 μm 내지 1.5 μm 또는 1.2 μm 내지 1.4 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 소수성 미소구체는 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리(락트산-코-글리콜산) (PLGA), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리스티렌(PS), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)으로부터 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0028] 소수성 미소구체는 PDMS 및 PVDF-HFP를 포함할 수 있다. PDMS는 분리막 표면에 매우 높은 초소수성을 부여하는 역할을 하고, PVDF-HFP는 폴리우레탄과 미소구체의 부착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [0029] 소수성 미소구체에 포함되는 PDMS 및 PVDF-HFP의 중량비는 1:0.8 내지 1.2 일 수 있다. 구체적으로, 소수성 미소구체에 포함되는 PDMS 및 PVDF-HFP의 중량비는 1:0.9 내지 1.1 일 수 있다. PDMS 및 PVDF-HFP의 중량비가 상기 범위를 벗어날 경우 전기 분무시 비드(Bead) 아닌 섬유의 형태로 방사될 수 있다.
- [0030] PDMS는 경화제를 포함하지 않은 PDMS일 수 있으며, 경화제를 포함하여 경화된 PDMS일 수 있다.
- [0031] 경화제를 전체 용액을 기준으로 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 경화제를 전체 용액을 기준으로 0.2 중량% 내지 1.5 중량%로 포함할 수 있다.
- [0032] PVDF-HFP의 중량평균분자량은 200 kDa 내지 1,000 kDa일 수 있다. 구체적으로, PVDF-HFP의 중량평균분자량은 300 kDa 내지 700 kDa 또는 400 kDa 내지 600 kDa 일 수 있다.
- [0033] 소수성 미소구체의 평균 직경은 2.0 μm 이하, 1.8 μm 이하, 1.7 μm 이하, 1.6 μm 이하 또는 1.5 μm 이하일 수 있다. 소수성 미소구체의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 때, 소수성 미소구체의 직경이 작아지며, 분리막의 기계적 변형시에도 미소구체의 분포를 일정하게 유지하는데 유리하여 높은 초소수성을 나타낸다.
- [0034] 초소수성 분리막은 폴리우레탄 섬유막 층 및 PDMS 미소구체 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0035] 초소수성 분리막의 전체 평균 두께는 50 μm 내지 200 μm , 70 μm 내지 150 μm , 80 μm 내지 120 μm 또는 90 μm 내지 100 μm 일 수 있다. 초소수성 분리막은 공급 채널 또는 투과 채널의 압력을 버틸 수 있는 기계적 강성이 필요하다. 이 때, 초소수성 분리막의 두께가 얇을수록 증기의 수송이 원활해지고, 초소수성 분리막의 두께가 두꺼울수록 각 채널 사이의 온도 차이를 더 높게 유지 가능하여 효율이 높아진다. 일 예로, 초소수성 분리막은 전체 평균 두께가 70 μm 이상일 때, 따뜻한 염수 공급 채널과 투과 채널 사이의 적은 열 교환으로 에너지 손실이 적으며, 150 μm 이하일 때 증기의 수송이 원활하다. 따라서, 초소수성 분리막의 전체 평균 두께는 각 채널의 압력을

버틸 수 있는 수준에서 수증기 이동이 원활한 최소한의 두께로 설정할 필요가 있으므로, 상기 범위 내로 초소수성 분리막의 전체 평균 두께를 조절하는 것이 바람직하다.

- [0036] 폴리우레탄 섬유막 층의 평균 두께는 50 μm 내지 120 μm , 70 μm 내지 100 μm 또는 75 μm 내지 90 μm 일 수 있다. 폴리우레탄 섬유막 층의 평균 두께가 상기 범위를 만족할 때, 100% 이상의 변형율을 안정적으로 구현할 수 있다.
- [0037] PDMS 미소구체 코팅층의 평균 두께는 5 μm 내지 40 μm , 10 μm 내지 30 μm 또는 10 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0038] 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공크기가 제어될 수 있으며, 도 1에서는 증기 수송을 향상시키기 위해 기계적 변형을 통해 분리막의 기공 크기를 제어하는 것을 나타낸다.
- [0039] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율은 길이를 기준으로 0% 이상 및 150% 이하일 수 있으며, 구체적으로, 20% 이상, 30% 이상 또는 50% 이상일 수 있고, 120% 이하, 110% 이하, 105% 이하 또는 100% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 변형율이 너무 작은 경우, 투과 유속이 충분하지 않아 막증류법 작동 효율이 감소하며, 변형율이 너무 큰 경우, 분리막의 초소수성이 손상되어 공급 채널과 투과 채널 사이의 분리 기능이 손상될 수 있다. 여기에서 변형율이 100% 일 경우는, 변형율이 0% 일 때의 초소수성 분리막의 길이의 2배의 길이로 신장되는 것을 의미한다.
- [0040] 기계적 변형율이 증가함에 따라 섬유막 층이 신장되고, 초소수성 미소구체 층 사이에 조밀한 마이크로 스케일의 공극이 형성된다. 상기 초소수성 분리막이 신장되는 경우 균일하게 분포하던 PDMS 미소구체 층이 미세한 PDMS 미소구체의 클러스터로 나누어진다.
- [0041] 이 때, 초소수성 분리막이 기계적 변형에서도 초소수성을 유지하려면 초소수성 미소구체 층에 형성된 공극이 너무 넓어서는 안되며, 공극 클러스터가 조밀하고 반복되는 계층 구조를 형성해야 한다. 상기 PDMS 미소구체의 분포가 변형된 분리막 전체에 균일하게 위치하는 경우 클러스터 사이의 공극에 의해 전체 분리막의 초소수성이 손상되지 않는다.
- [0042] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 내지 120% 일 때, 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 평균 기공 직경은 2.343 μm 내지 4.493 μm 일 수 있으며, 구체적으로, 2.35 μm 내지 4.49 μm , 2.5 μm 내지 4.4 μm , 3.0 μm 내지 4.3 μm 또는 3.5 μm 내지 4.3 μm 일 수 있다. 평균 기공 직경이 상기 범위에 속하는 경우 기공 크기가 증가하여 증기 수송의 흐름이 향상되고, 분리막 표면의 초소수성을 유지할 수 있다.
- [0043] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 내지 120% 일 때, 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 최대 기공 직경이 5.416 μm 내지 8.274 μm 이하일 수 있으며, 구체적으로, 5.5 μm 내지 8.1 μm 또는 6.0 μm 내지 7.0 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 분리막 젖음은 공급 채널의 염수가 분리막의 공극을 통해 투과 채널로 유입될 때 분리 공정 손상을 일으킬 수 있으므로, 막증류법 중 분리막 젖음을 방지할 필요가 있다.
- [0045] 액체진입압력(LEP)은 젖음성을 수치적으로 나타내는 지표로, 분리막의 초소수성이 높을수록, 다공성 막의 기공 크기가 작을수록 상기 액체진입압력이 높아지고, 액체진입압력이 높아질수록 분리막이 견딜 수 있는 수압이 높아져 분리막이 잘 젖지 않는다. 따라서, 액체진입압력 값 이하의 수압에서는 막증류가 정상적으로 이루어지고 막은 젖지 않게 된다.
- [0046] 일 예로, 염수 공급 채널에서 물에 의한 수압(hydraulic pressure)은 채널을 지나는 물의 유량(250ml/min), 밀도(998.2kg/m³), 동점도(kinematic viscosity)를 고려하였을 때 8.2kPa이다.
- [0047] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 내지 120% 일 때, 액체진입압력이 10kPa 내지 18 kPa 일 수 있다. 액체진입압력이 상기 범위일 경우, 물에 의한 수압을 고려하는 경우에도 분리막의 초소수성이 유지되어 분리막의 젖음을 방지할 수 있다. 구체적으로, 액체진입압력이 12kPa 내지 15 kPa일 수 있다.
- [0048] 초소수성 분리막의 습윤성은 접촉각(Contact Angle; CA) 또는 슬라이딩 각도(Sliding Angle; SA)로 나타낼 수 있으며, 접촉각이 감소하거나, 슬라이딩 각도가 증가하는 경우 분리막의 초소수성 특성이 저하될 수 있으며, 이는 기계적 변형으로 인해 PDMS 미소구체에 큰 공극이 형성되어 수분이 폴리우레탄 섬유막과 접촉할 수 있다.
- [0049] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 내지 120% 일 때, 상기 초소수성 분리막의 접촉각(Contact Angle; CA)은 160 ° 이상, 163 ° 이상 또는 165° 이상일 수 있다. 접촉각이 상기 범위를 만족할 경우, 기계적

변형에도 불구하고 분리막의 초소수성이 초기 수준으로 유지될 수 있다.

[0050] 또한, 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 내지 120% 일 때 상기 접촉각의 변화율은 1.3% 이하일 수 있다. 바람직하게는, 1.0% 이하일 수 있다. 접촉각의 변화율이 상기 범위를 만족함으로써 초소수성이 초기 수준으로 유지될 수 있다.

[0051] 기계적 변형에 의한 초소수성 분리막의 변형율이 20% 이상 및 120% 이하일 때, 초소수성 분리막의 슬라이딩 각도(Sliding Angle; SA)는 5° 내지 10° 이하일 수 있다. 슬라이딩 각도가 상기 범위를 만족하는 경우, 기계적 변형에도 불구하고 분리막의 초소수성이 초기 수준으로 유지될 수 있다.

[0053] 초소수성 분리막의 제조방법

[0054] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 초소수성 분리막의 제조방법은 신축성 재료를 포함하는 용액을 전기 방사하여 섬유막을 제조하는 단계; 및 섬유막을 소수성 미소구체를 포함하는 용액을 전기 분무하여 코팅하는 단계; 를 포함하며, 초소수성 분리막의 제조방법으로 제조된 초소수성 분리막은 기계적 변형에 의해 기공 직경이 변경된다.

[0055] 신축성 재료 및 소수성 미소구체에 대해서는 상술하였으므로 중복되는 내용은 생략한다.

[0056] 신축성 재료를 포함하는 용액 또는 상기 소수성 미소구체를 포함하는 용액에서, 용매는 테트라히드로푸란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 클로로포름(Chloroform, CHCl₃), 에탄올, 디메틸아세트아미드(DMAc)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 구체적으로는, THF 및/또는 DMF 일 수 있다.

[0057] 용매로 THF 및 DMF를 사용하는 경우, THF 및 DMF의 중량비가 40:60 내지 60:40인 혼합 용매일 수 있다.

[0058] 용매는 전체 용액 중량을 기준으로 80 중량% 내지 90 중량% 일 수 있다. 용매의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 폴리우레탄 섬유막 층을 적절한 평균 두께로 제작할 수 있다. 구체적으로, 용매는 전체 용액 중량을 기준으로 85 중량% 내지 88 중량% 일 수 있다.

[0059] 섬유막을 제조하는 단계 또는 코팅하는 단계에 있어서, 신축성 재료를 포함하는 용액 또는 소수성 미소구체를 포함하는 용액으로 0.1 mL/h 내지 5.0 mL/h, 0.3 mL/h 내지 3.5 mL/h 또는 0.5 mL/h 내지 2.0 mL/h의 주입 속도로, 노즐과 수집기 사이의 간격 1cm 내지 50cm, 5cm 내지 40cm 또는 10cm 내지 20cm에 걸쳐, 1 kV 내지 30 kV, 2 kV 내지 25 kV 또는 5 kV 내지 15 kV의 전압을 인가하여 전기 방사 또는 전기 분무를 수행할 수 있다.

[0060] 이 때, 전기 방사 및 전기 분무 모두 고전압 공급기, 실린지 펌프 및 알루미늄 판 수집기(Collector)로 이루어진 동일한 장치를 사용하여 수행될 수 있으며, 이외에도 다른 장치를 사용하여 수행될 수 있다.

[0061] 구체적으로, 전기 방사는 노즐과 수집기 사이에 1.0 mL/h 내지 2.0 mL/h의 주입 속도로 10cm 내지 20cm에 걸쳐 5kV 내지 10kV의 전압을 인가하여 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 구체적으로, 전기 분무는 0.5 mL/h 내지 1.5 mL/h의 주입 속도로 10cm 내지 20cm에 걸쳐 10kV 내지 15kV의 전압을 인가하여 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 막증류법

[0065] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본 발명의 막증류법은 상기 초소수성 분리막을 이용하는 것이다.

[0066] 막증류법은 증기 분자만을 따뜻한 염수 공급 채널에서 초소수성 분리막을 통해 차가운 투과 채널로 이동시키는 원리로 이루어진다.

[0067] 막증류법은 공급 채널의 공급수는 염수로 해수, 폐수 또는 오염수 등을 사용할 수 있으며, 염수의 염 농도는 전체 염수 용액의 중량을 기준으로 3.0 내지 4.5 중량%일 수 있다.

[0068] 막증류법은 투과 채널의 투과수는 담수로 지하수, 탈이온수 또는 증류수 등을 이용할 수 있다.

[0069] 공급 채널의 염수의 온도는 40 내지 80 °C일 수 있으며, 투과 채널의 담수의 온도는 10 내지 30 °C일 수 있다.

[0070] 공급 채널 및 상기 투과 채널의 온도 차이는 10 내지 70°C, 20 내지 60 °C 또는 30 내지 50°C 일 수 있다. 공급 채널 및 투과 채널의 온도 차이가 상기 범위일 때 공급 채널과 투과 채널 사이의 온도 차이에 의해 생성된 증기

압 구배에 의한 증기 투과가 발생된다.

- [0071] 공급 채널 또는 상기 투과 채널의 순환 속도는 150 내지 300 mL/분 또는 200 내지 250 mL/분 일 수 있다.
- [0072] 증기의 투과 유속은 디지털 저울을 사용하여 투과 채널 탱크의 중량 증가를 적시에 기록하여 지속적으로 모니터링된다. 초소수성 분리막의 투과 유속은 20 내지 40.3 L/m²h일 수 있고, 20 내지 40 L/m²h 또는 25 내지 37 L/m²h일 수 있다.
- [0073] 분리막 모듈로 유입하는 유입 유속은 200 ml/h 내지 600 ml/h 일 수 있다. 유입 유속이 너무 작을 경우
- [0074] 막증류법의 공정 효율이 감소하고, 유입 유속이 너무 클 경우 물에 의한 수압(hydraulic pressure)의 증가로 인해 분리막의 초소수성이 손상되고 젖음 현상이 발생할 수 있다. 구체적으로, 분리막 모듈로 유입하는 유입 유속이 200ml/h 내지 400ml/h 일 수 있다.
- [0075] 투과 채널의 전도도는 전도도 측정기를 사용하여 측정 중에 지속적으로 모니터링된다. 투과 채널의 전도도는 0 내지 150 μ S/cm, 0 내지 120 μ S/cm, 0 내지 110 μ S/cm, 0 내지 100 μ S/cm, 0 내지 90 μ S/cm 또는 0 내지 50 μ S/cm일 수 있다.
- [0076] 투과 채널의 전도도로부터 투과수의 염 농도를 구하고 공급 채널에서 투과 채널로 제거된 염의 양을 계산하여, 염제거율을 결정한다.
- [0077] 초소수성 분리막의 염제거율이 99.9% 이상일 수 있으며, 구체적으로, 99.95% 이상 또는 99.99% 이상일 수 있다.
- [0078] 염제거율이 99.9% 이하인 경우 막증류법을 통해 제조하고자 하는 투과수의 염 농도 요건을 만족시킬 수 없다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 분리막은 초소수성을 유지할 수 있는 동시에 막증류법 성능을 위한 기공 크기를 최적화하여, 투과 유속 및 염제거율이 우수하다.
- [0080] **[실시예]**
- [0081] **제조예: 초소수성 분리막의 제작**
- [0082] (전기 방사 용액의 제조)
- [0083] 0:40의 부피비로 혼합된 테트라히드로푸란(THF, 삼천화학) 및 디메틸포름아미드(DMF, 삼천화학)의 용매 혼합물에 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머(Pellethane® 2363-80AE, Lubrizol)를 10 중량%로 용해하고, 용액을 실온에서 밤새 교반하여 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머 펠릿을 완전히 용해시켜 폴리우레탄 용액을 제조하였다.
- [0084] (전기 분무 용액의 제조)
- [0085] 폴리 비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene; PVDF-HFP, Sigma-Aldrich, MW: 455 kDa) 및 경화된 폴리디메틸실록산(PDMS, Sylgard® 184, Dow Corning) 용액 (전구체 및 경화제 10 중량%:1 중량%)과 PVDF-HFP를 50:50의 중량비로 혼합된 THF와 DMF의 용매 혼합물에 용해시켰다. PDMS, PVDF-HFP 및 THF/DMF 용매의 최종 중량비는 2.5:2.5:95였다. 용액을 60℃로 설정된 핫플레이트에서 밤새 교반하여 PDMS 고분자 미소구체 용액을 제조하였다.
- [0086] (초소수성 분리막의 제작)
- [0087] 초소수성 분리막의 섬유막은 폴리우레탄 용액을 전기 방사하여 제조되며, 상기 전기 방사는 노즐과 수집기 사이에 1.5mL/h의 주입 속도로 15cm에 걸쳐 7kV의 전압을 인가하였다.
- [0088] 생성된 폴리우레탄 섬유막에 PDMS 고분자 미소구체 용액을 전기 분무하여 PDMS 중합체성 미소구체로 코팅하였다. 그 다음, PDMS 용액에 1.0 mL/h의 주입 속도로 노즐과 수집기 사이 17 cm에 걸쳐 13 kV의 전압을 인가하였다.
- [0089] 이 때, 상기 전기 방사 및 상기 전기 분무 모두 고전압 공급기, 실린지 펌프 및 알루미늄 판 수집기(Collector)로 이루어진 동일한 장치를 사용하여 수행되었다.
- [0090] 제조예의 초소수성 분리막의 제조 방법을 도 2a에 도시하였다.
- [0091] 제조예의 분리막의 전체 두께는 95 μ m이며 두께가 각각 80 및 15 μ m인 폴리우레탄 섬유막 층과 PDMS 미소구체 층으로 구성된다.

- [0093] 실시예 1 및 2, 비교예 1 및 2
- [0094] 제조예의 분리막을 길이 방향을 기준으로 0%에서 150% 범위의 기계적 변형을 가하여 실시예 1(변형을 50%), 실시예 2(변형을 100%), 비교예 1(변형을 0%) 및 비교예 2(변형을 150%)의 초소수성 분리막을 제조하였다.
- [0096] 비교예 3: 상용 PVDF 분리막
- [0097] 기공 크기가 0.22 μm 인 상용 PVDF 분리막(Durapore® Membrane Filters, Merck Millipore Ltd.)을 사용하였다.
- [0099] [실험예]
- [0100] 실험예 1: 분리막의 접촉각(CA) 및 슬라이딩 각도(SA)의 측정
- [0101] 실시예 및 비교예의 분리막의 표면 습윤성은 sessile drop 방법과 틸팅(tiling) 방법을 사용하여 물의 접촉각과 슬라이딩 각도를 각각 측정하였다. 분리막 표면의 증류수 액적의 접촉각과 슬라이딩 각도의 측정 방법은 EasyDROP CA 측정 시스템(Femto Science)을 사용하여 수행하였다.
- [0103] 실험예 2: 기공 크기 분포 및 기공도 측정
- [0104] 실시예 및 비교예의 분리막의 기공 크기 분포 및 평균 기공 크기는 기액 치환 기공 측정법을 기반으로 모세관 기공계(PoroLux™ 1000, POROMETER)를 사용하여 측정되었다.
- [0106] 실험예3: 액체진입압력(LEP) 측정
- [0107] 실시예 및 비교예의 분리막의 액체진입압력은 실험실 설정을 사용하여 측정되었다. 미세유체 압력 조절 장치는 물로 채워진 용기의 입구에 압력을 가하는 데 사용되었다. 용기의 다른 쪽 끝은 실시예 및 비교예의 분리막으로 장착되었으며, 실시예 및 비교예의 분리막은 0%에서 150% 범위의 기계적 변형율을 적용하여 물로 채워진 용기에 장착되었다.
- [0108] 스테인리스 스틸 메쉬는 분리막 아래의 기계적 보강재로 사용되었다. 분리막의 신축성으로 인해 기계적 보강재가 없으면 압력에 의해 기계적 변형을 발생하고, 분리막 기공 크기가 변화할 수 있어 이를 방지하기 위해 보강재를 사용한다. 분리막에 가해지는 압력은 물이 분리막의 기공을 투과하도록 허용하는 데 필요한 최소 압력을 측정하기 위해 점진적으로 증가되었다. 용기에 더 강한 압력이 가해짐에 따라 물은 결국 분리막을 관통했다.
- [0110] 실험예4: 막증류법 성능 실험
- [0111] 실시예 및 비교예의 분리막의 막증류법 성능은 유효 분리막 면적이 8cm²인 실험실 규모의 직접 접촉 막증류법 실험 설정을 사용하여 평가되었다.
- [0112] 실험 장치는 2개의 기어 펌프, 디지털 저울, 핫플레이트, 냉각기, 열교환기, 전도도 측정기, 2개의 탱크 및 분리막 모듈로 구성되었다.
- [0113] 해수를 모사하기 위한 공급 채널로 탈이온수 중 3.5 중량% NaCl을 사용하고 투과 채널로 순수한 탈이온수(전도도는 약 4 μS)를 사용했다.
- [0114] 공급 채널은 핫플레이트를 사용하여 60℃로 가열되었고 투과 채널은 냉각기와 열교환기를 사용하여 20℃로 유지되었다. 공급 채널과 투과 채널은 각각 기어 펌프를 사용하여 각각 250 및 200 mL/분의 속도로 순환했다.
- [0115] 투과 유속은 디지털 저울을 사용하여 투과 채널 탱크의 중량 증가를 적시에 기록하여 지속적으로 모니터링했다.
- [0116] 투과 채널의 전도도는 전도도 측정기를 사용하여 측정 중에 지속적으로 모니터링되었다.
- [0117] 염제거율을 얻기 위해 투과수 채널 탱크의 전도도를 막증류법 작동 중에 모니터링했다. 투과수로 탱크의 농도를

구하고 공급수로의 농도(3.5%중량)와 비교하였다. 염제거율은 공급 채널에서 투과 채널로 제거된 염의 양을 계산하여 결정되었다. 이 때, 염농도가 3.5 중량%인 해수의 전도도는 53 mS/cm이다.

[0118] 모니터링된 모든 데이터는 실시간으로 컴퓨터로 전송되었다.

[0120] 실험예5: 막증류법 시뮬레이션

[0121] 공급 채널, 실시예 및 비교예의 분리막 및 투과 채널을 구축한 후 에너지 대류 및 전도, 공급 및 투과 채널에 대한 모멘트 수송, 초소수성 분리막에 대한 질량 수송의 세가지 수송 현상을 고려하여 직접 접촉 막증류법 과정을 모델링하였다.

[0122] COMSOL Multiphysics® 소프트웨어를 사용하였으며 경계와 초기 조건을 사용하여 방정식을 수치적으로 풀기 위해 사용되어 분리막을 가로지르는 온도 분포와 투과 유속을 계산하였다.

[0124] 실험결과1: 기계적 변형에 따른 초소수성 분리막의 표면 형태

[0125] 하기 도 2b 내지 도 3은 초소수성 분리막의 단면 또는 표면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 측정한 이미지를 나타낸다.

[0126] 도 2b는 (i)본 발명의 초소수성 분리막에 기계적 변형을 가하여 (ii) 초소수성 분리막의 기공 크기 조절 및 투과 유속 증가에 대한 개념도를 나타낸다.

[0127] 도 2b의 (iii) 본 발명의 초소수성 분리막 단면의 SEM 이미지를 나타내는 것으로 섬유막층과 코팅층의 층상 구조를 나타낸다. 제조예의 분리막을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 이미지를 나타내며,

[0128] 도 2c는 평균 섬유 직경이 1.3 μm 인 전기 방사 폴리우레탄 섬유막의 SEM 이미지를 나타내며, 도 2d는 전기 분무에 의한 PDMS 미소구체(평균직경 1.5 μm)의 증착 후 완성된 제조예의 분리막의 표면을 나타낸다.

[0129] 도 3에 도시된 바와 같이, 0%에서 150% 범위의 기계적 변형을 가한 초소수성 분리막의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 기계적 변형율이 증가함에 따라 PDMS 미소구체 클러스터 사이의 공극이 넓어지고, 변형 방향에 수직인 평행 골 형태의 공극이 생성되었다.

[0130] 제조예의 분리막의 초소수성 미소구체 층의 구조는 미소구체 사이에 조밀한 마이크로 스케일 공극의 형성을 유도함으로써 분리막의 초소수성을 유지하는 것에 유리한 것으로 나타났으며, 평면형 초소수성 층은 기계적 변형이 가해졌을 때, 임의의 위치에서 일부 막의 파손이 발견되었고, 넓은 공극이 형성됨이 관찰된다. 따라서, 상기 초소수성 분리막의 과도한 기계적 변형시 분리막의 초소수성이 손상될 것으로 예상된다.

[0132] 실험결과2: 기계적 변형에 따른 초소수성 분리막의 습윤성 분석

[0133] 분리막의 초소수성에 대한 육안 관찰 결과를 도 4 및 도 5에 도시하였다.

[0134] 도 4는 0%에서 150% 범위의 기계적 변형이 적용되었을 때 실시예 및 비교예의 분리막의 초소수성을 유지하는 것을 나타낸다.

[0135] 도 5은 본 발명의 초소수성 분리막에 워터 젯을 수행하는 경우에도 물이 투과되지 않고 튕겨 나가는 양상을 나타낸다.

[0136] 분리막의 습윤 특성을 추가로 조사하기 위해 기계적 변형 상태에 따른 접촉각(CA) 및 슬라이딩 각도(SA)를 측정하여 하기 표 1, 도 6a 및 도 6b에 나타낸다.

표 1

[0137]

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
변형율	0%	50%	100%	150%
접촉각(°)	165.12	165.0	166.1	164.7
슬라이딩 각도(°)	5.4	7.6	8	8.6

[0138] 도 6a에서 실시예 및 비교예의 분리막은 0 내지 150%의 변형율에서 접촉각이 160° 이상을 유지하고, 도 6b는 150%까지의 변형율에서 슬라이딩 각도가 10° 이하로 유지됨을 나타낸다. 이는 100%를 이상의 큰 기계적 변형 하에서 분리막의 초소수성이 잘 보존되었음을 나타낸다.

[0139] 다만, 기계적 변형율이 150%에 도달했을 때 슬라이딩 각도가 증가하는 경향이 나타나, 분리막의 소수성 특성이 열화 되었음을 나타낸다. 상기 열화는 극단적인 기계적 변형으로 인해 PDMS 미소구체에 큰 공극이 형성되어 물 방울이 폴리우레탄 섬유막과 접촉할 수 있기 때문으로 예상된다.

[0141] 실험결과3: 기계적 변형 하에서 초소수성 분리막의 기공 분석

[0142] 도 7, 도8 및 표 2는 다양한 기계적 변형(0%에서 150% 범위) 하에서 실험적으로 측정된 초소수성 분리막의 평균 기공 직경, 최대 기공 직경 및 기공 분포를 나타낸다.

[0143] 상기 기계적 변형에 따른 실시예 및 비교예의 분리막의 평균 기공 직경 및 최대 기공 직경을 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
변형율	0%	50%	100%	150%
평균 기공 직경(μm)	2.343	3.644	4.240	4.493
최대 기공 직경(μm)	5.416	6.340	6.856	8.274

[0145] 기계적 변형율이 증가함에 따라 분리막의 평균 및 최대 기공 직경이 그에 따라 증가했다.

[0146] 평균 기공 직경은 기계적 변형이 적용될 때 면적 및 길이 치수의 관계와 상관관계가 있는 기계적 변형의 제곱근에 비례하여 증가하며, 최대 기공 직경도 최대 100%의 변형율까지 평균 기공 직경과 유사한 경향을 나타냈다.

[0147] 그러나 150% 이상의 기계적 변형의 경우 최대 기공 직경은 최대 8 μm 이상의 급격한 증가를 나타낸다. 이것은 더 큰 기공이 생성될 경우 비교예 2의 분리막의 국부적 영역에서 폴리우레탄 섬유의 찢어짐에 기인한 것으로 예상된다.

[0148] 도 8은 기계적 변형율이 클수록 평균 기공 직경이 증가하는 경향을 확인할 수 있으며, 기계적 변형에 의해 기공 직경 분포 곡선이 더 큰 직경으로 이동하기 때문이다. 기공 직경 분포 곡선은 최대 100%의 변형율이 적용될 때 좁아지는 경향을 나타낸다.

[0150] 실험결과4: 기계적 변형 하에서 초소수성 분리막의 액체진입압력(LEP) 분석

[0151] 액체진입압력은 분리막이 물에 의해 침투된 정확한 순간에 가해진 압력을 측정한 것이다. 물은 분리막 표면의 가장 큰 구멍을 통해 침투한 것으로 간주되었다. 이 구멍을 통과하는 데 가장 낮은 압력이 필요하기 때문이다.

[0152] 실시예 및 비교예의 분리막의 LEP는 하기 식 1에 의해 계산될 수 있다.

[0153] [식 1]

$$LEP = \Delta P = P_f - P_p = \frac{-2B\gamma_l \cos \theta}{r_{max}}$$

[0155] 상기 식 1에서, B는 기하학적 기공 계수,

[0156] γ_l 은 액체 표면 장력(물: 72 dyne/cm),

[0157] r_{max} 는 최대 기공 반경,

[0158] θ 는 CA이다.

[0159] 0%에서 150% 범위의 기계적 변형에 따른 실시예 및 비교예의 분리막의 액체진입압력의 측정값(LEPm)과 액체진입

압력의 계산값(LEPc)를 하기 표 3에 기재하였고, 도 9에서 각 수치를 비교한다.

표 3

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
변형율	0%	50%	100%	150%
LEPm (kPa)	19.6	14.7	12.2	6.2
LEPc (kPa)	17.086	14.155	13.132	10.777

LEPm, LEPc 값은 모두 분리막에 가해지는 변형율 증가와 반비례 관계를 나타낸다.

150% 기계적 변형이 적용된 비교예 2의 분리막에 대해 LEPm 은 상당한 하락을 나타냈다. 이것은 더 큰 기공을 생성했을 때 및 비교예 2의 분리막의 국부적 영역에서 폴리우레탄 섬유 찢어짐에 기인한 것으로 간주되었다.

LEPm과 LEPc 모두 유사한 경향을 보이나, LEPc보다 LEPm가 기계적 변형율에 따라 급격하게 감소한다. 이는 실험실 내 LEPm 측정 방법의 한계에서 발생하는 오차 범위로 생각된다.

LEPm을 측정하기 위해 실시예 및 비교예의 분리막을 원통형 용기의 한쪽 끝에 감싸고 고무 밴드로 단단히 고정했다. 이러한 장착 과정은 실시예 및 비교예의 분리막을 가로질러 변형율이 고르지 않게 분포되어 용기 입구 중앙에서 공중에 떠 있는 부분보다 용기 입구 가장자리에 눌린 분리막 부분에 더 큰 변형을 생성할 수 있다. 이것은 넓은 기공 크기 분포 곡선과 예상보다 더 큰 최대 기공 크기를 야기할 것이다. 예상외의 최대 기공 크기의 형성은 기계적 변형이 더 커질 때 LEPm가 결국 LEPc 아래로 감소되게 한다.

추가로, 분리막 모듈 내부에 위치한 내부 분리막에 작용하는 압력을 측정하였으며, 체적 유량과 같은 매개변수로 측정하였을 때 막증류법 작동 중 채널 벽에 가해지는 유압은 8.2kPa로 추정되었다.

반면, 150% 기계적 변형을 가했을 때 비교예 2의 분리막의 LEPm 값은 약 6.2kPa로 내부 분리막에 작용하는 예상 압력보다 낮으며, 이는 물이 분리막의 투과 채널에 의해 침투되었음을 알 수 있다.

실험결과 5: 초소수성 분리막의 막증류법 성능

실험실 규모의 직접 접촉 막증류법의 설정을 사용하여 다양한 변형율에서 실시예 및 비교예의 분리막의 막증류법 성능(막증류법 투과 유속 값 및 염제거율)을 평가했다.

표 4

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
변형율	0%	50%	100%	150%
유속 (L/m ² h)	10.13	25.01	36.59	40.32
염제거율 (%)	99.99	99.99	99.96	99.34

막증류법의 설정의 신뢰성을 검증하기 위하여 비교예 3으로 상용 PVDF 분리막을 사용하였고, 비교예 3의 분리막에 대한 투과 유속은 약 20 L/m²h이었다.

도 10은 실시예 및 비교예의 분리막의 막증류법의 투과 유속을 보여준다. 더 큰 변형율이 적용된 실시예 및 비교예의 분리막의 투과 유속이 증가하는 것을 나타낸다.

변형이 없는 비교예 1의 초소수성 분리막은 10.13 L/m²h의 투과 유속을 기록했으며, 이는 비교예 3보다 낮은 투과 유속이다. 반면, 50% 변형율을 갖는 실시예 1의 분리막은 25.01L/m²h로 비교예 3보다 높은 투과 유속이며, 변형률이 증가함에 따라 투과 유속도 증가하였다.

150% 변형율을 갖는 비교예 2의 분리막은 투과 유속이 가장 높은 40.32L/m²h값을 기록하였으나 운전 내내 불안정한 투과 유속 값을 나타낸다.

도 11에서 볼 수 있듯이 0%에서 100% 범위의 기계적 변형율을 적용한 실시예 1, 2 및 비교예 1의 분리막은 모두

막증류법 작동 전반에 걸쳐 안정적인 전도도를 나타냈다. 그러나 150%의 기계적 변형이 적용된 비교예 2의 분리막은 막증류법 작동의 시작 시 전도도의 즉각적인 증가를 나타내며, 이는 분리막이 부분적으로 젖어 공급되는 물이 분리막의 투과 채널로 침투하였음을 알 수 있다.

[0176] 해수의 전도도가 53 mS/cm임을 감안할 때 150% 기계적 변형율을 적용한 비교예 2의 분리막도 99.34%의 높은 염 제거율을 보였으나, 100% 이하의 기계적 변형율을 적용한 분리막은 99.9% 이상의 염제거율을 나타낸다.

[0178] 실험결과 6: 실험 및 이론 막증류법 투과 유속의 비교

[0179] 막증류법 투과 유속은 공극 크기와 막증류법 투과 유속 간의 관계를 검증하기 위해 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 추가로 조사되었다.

[0180] 도 12은 막증류법 분리막 모듈 내부의 유입 채널, 투과 채널 및 실시에 및 비교예의 분리막의 모델링을 나타낸다.

[0181] 막증류법 작동 매개변수는 실제 실험실 규모의 직접 접촉 막증류법 설정을 반영하도록 설정되었다. 다공성 매질에서 회석된 종(species)의 수송은 막 영역을 가로질러 지배적인 물질 전달 원리로 간주되었다. 지배 방정식은 다음의 식 2와 같다.

[0182] [식 2]

$$D_m \left[\frac{\partial^2 C_{vapor}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{vapor}}{\partial y^2} \right] = 0$$

[0184] 상기 식 2에서 확산 계수 D_m 은 분리막의 기공 직경과 증기의 평균 자유 경로의 비율로 정의되는 Knudsen 수에 의해 결정된다. 다양한 변형이 적용된 실시에 및 비교예의 분리막의 기공 크기 범위는 Knudsen 확산과 분자 확산 사이의 전이 영역에 속한다. Knudsen 확산 및 분자 확산에 대한 확산 계수는 다음의 식 3 및 식 4와 같다.

[0185] [식 3]

$$D_{knudsen} = 9.7 \times 10^3 \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{T_m}{M}}$$

[0187] [식 4]

$$D_{molecular} = \frac{p \times d_p^2}{16 \times \mu}$$

[0189] [식 5]

$$D_m = \left[\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_p} \right]^{-1}$$

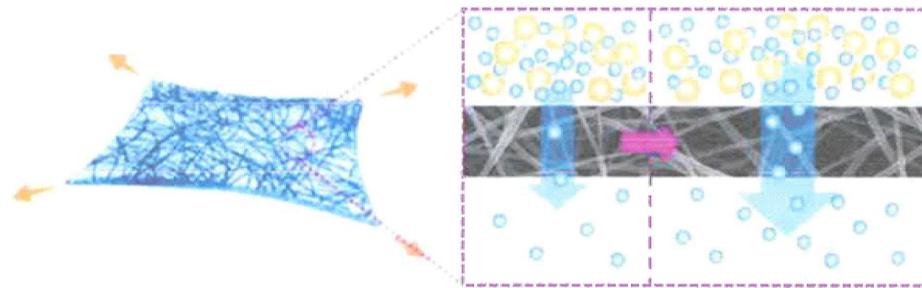
[0191] 식 5와 같이 D_m 을 사용하여 컴퓨터 시뮬레이션을 사용하여 막증류법 투과 유속을 계산했다. 0.0-0.5초 동안 온도 구배, 투과 자속 구배 및 결과적인 자속 그래프의 과도 시뮬레이션이 도 13에 나타난다.

[0192] 이와 같은 시뮬레이션 결과를 이용하여 기계적 변형율을 적용하여 조절한 기공 직경에 따른 초소수성 분리막의 막증류법 투과 유속 값을 실험값과 계산한 값을 비교하여 도 14에 나타내었다.

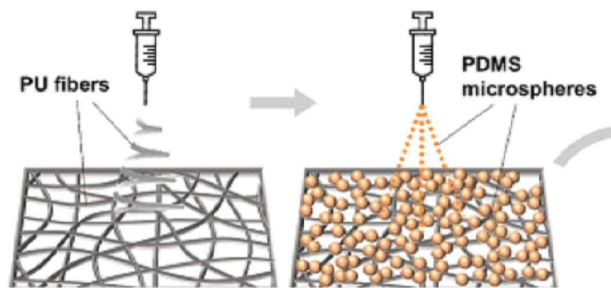
[0193] 실험 및 계산된 막증류법 투과 유속 값은 상당한 유사성을 나타냈으며, 기공 직경에 대한 변수(involution)의 형태로 추정할 때 두 투과 유속 값은 기공 직경의 두 번째 거듭제곱을 따라 나타낸다. 분자 확산의 계수가 기공 직경의 2제곱이기 때문에 이로부터, 실시에 및 비교예의 분리막의 주요 확산 모드가 분자 확산임을 알 수 있다.

도면

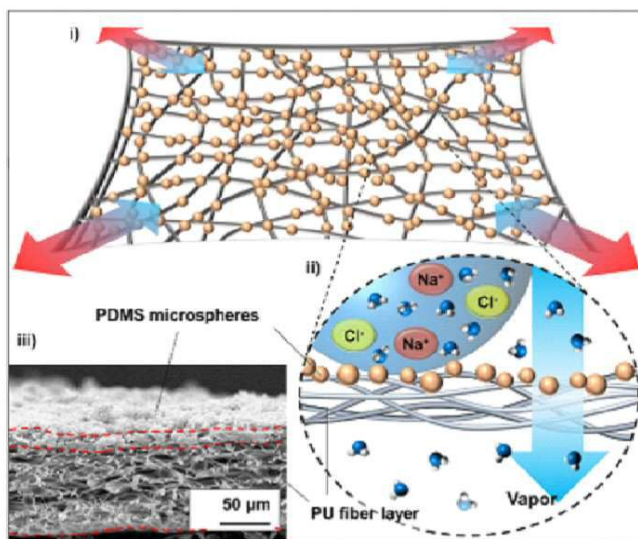
도면1



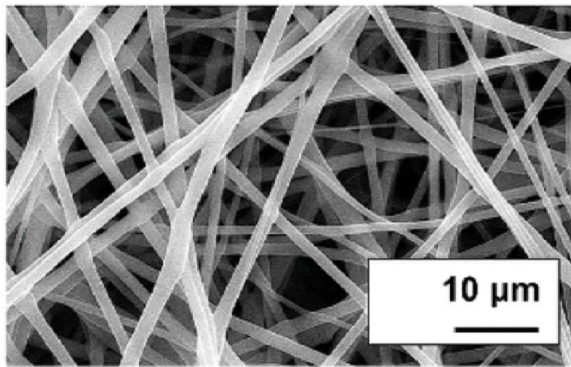
도면2a



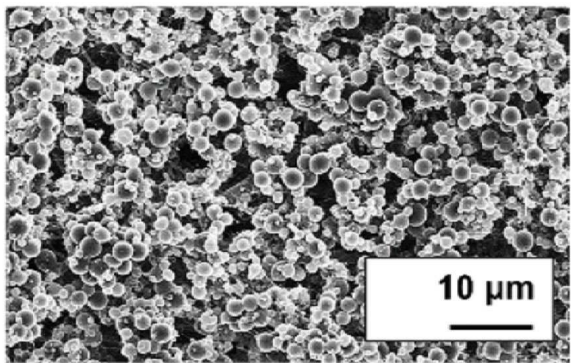
도면2b



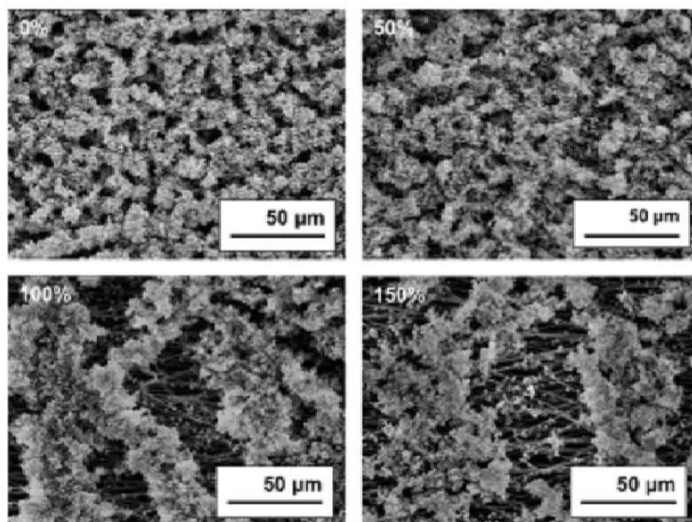
도면2c



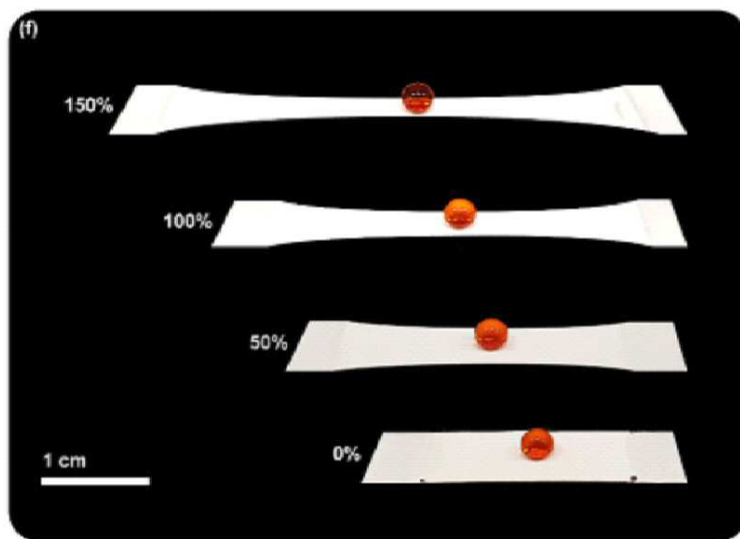
도면2d



도면3



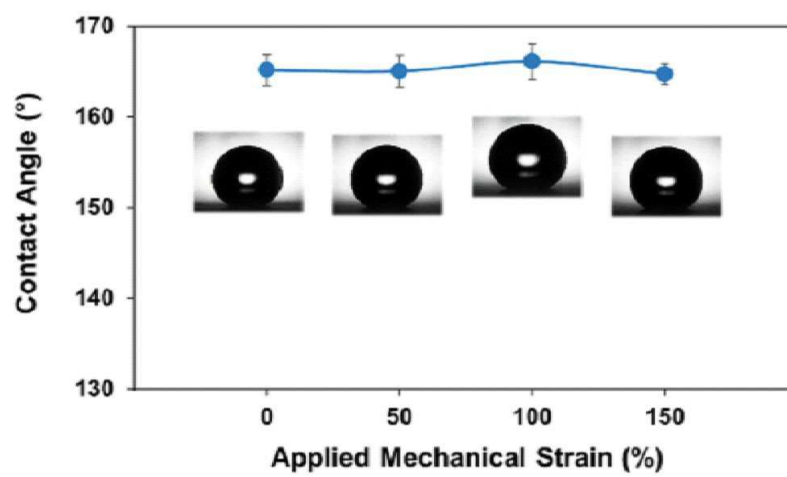
도면4



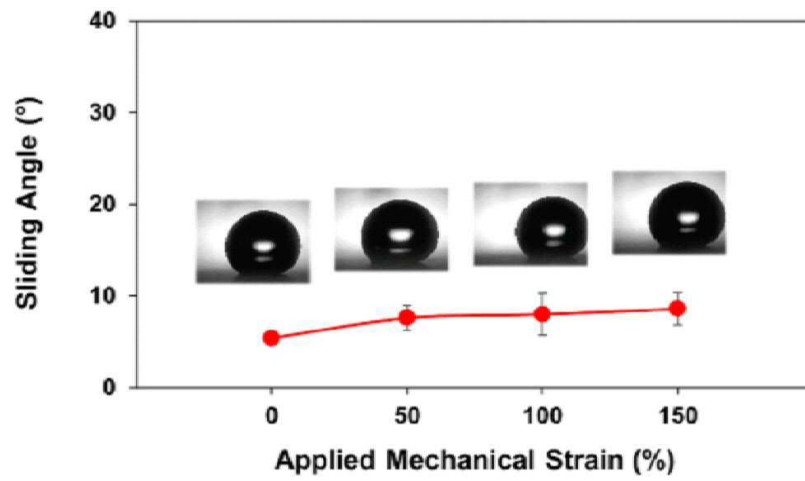
도면5



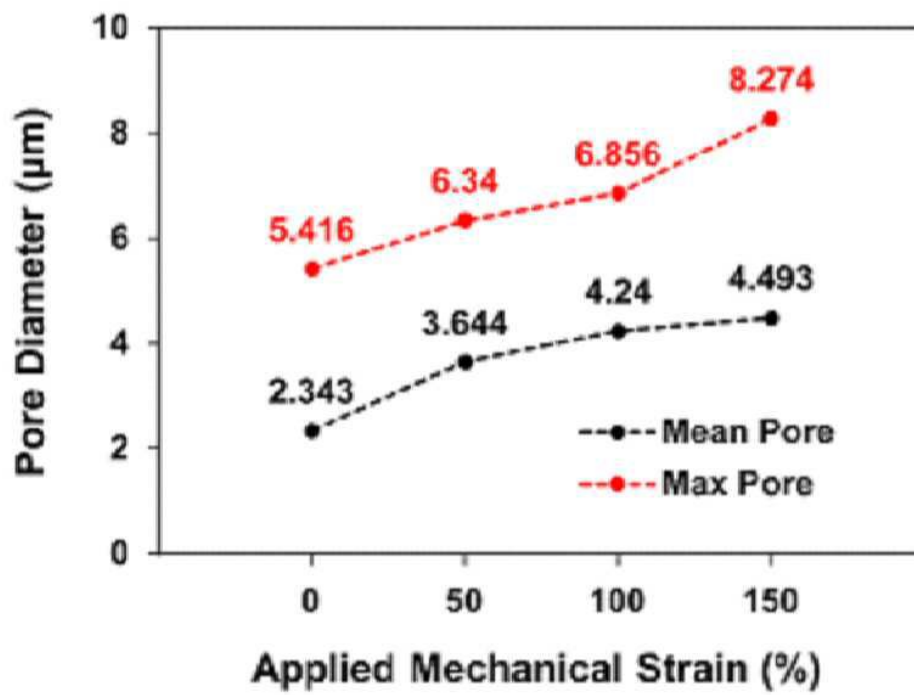
도면6a



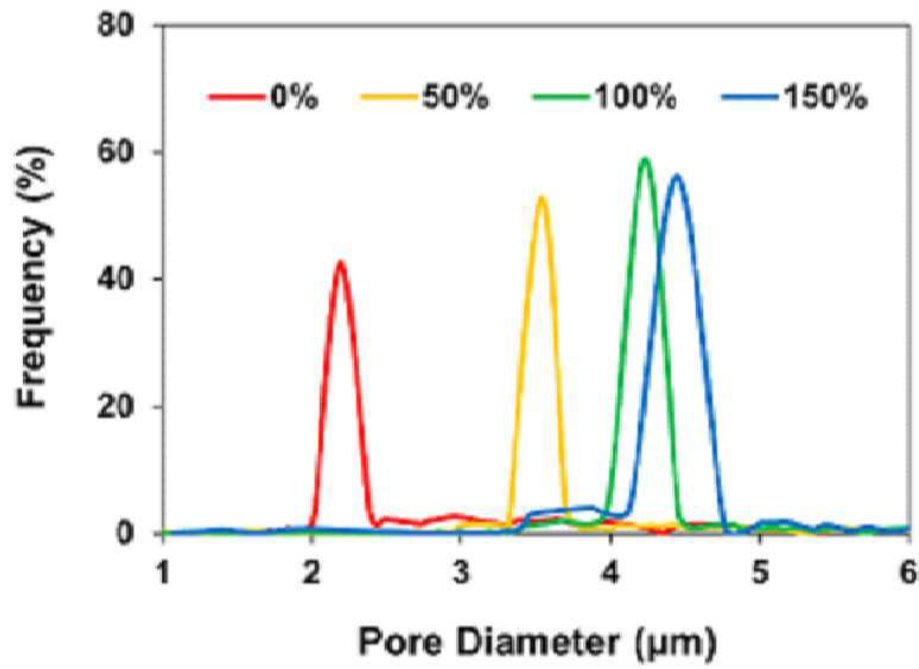
도면6b



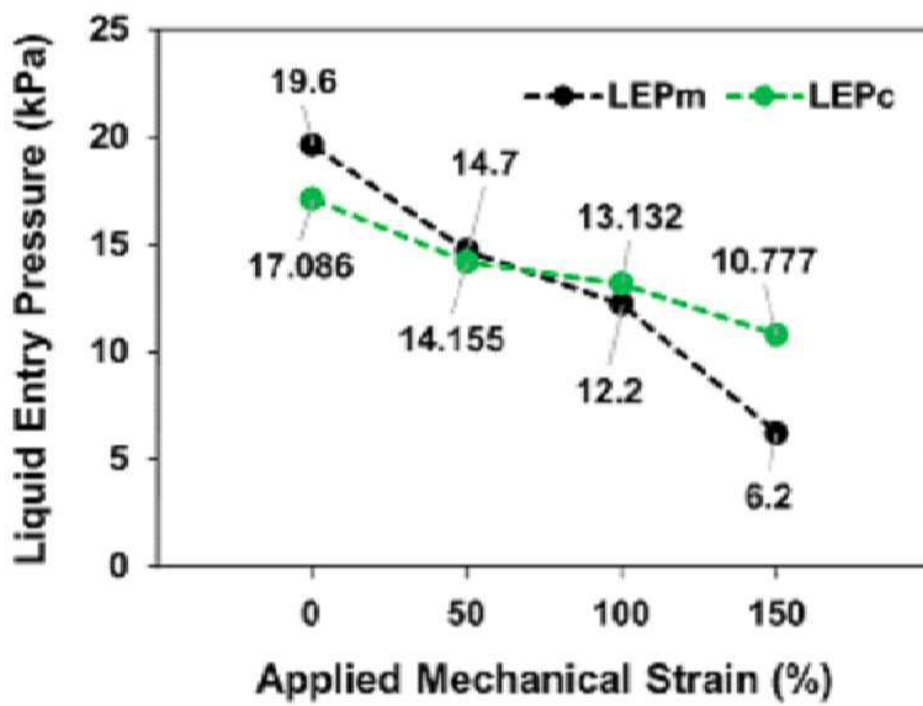
도면7



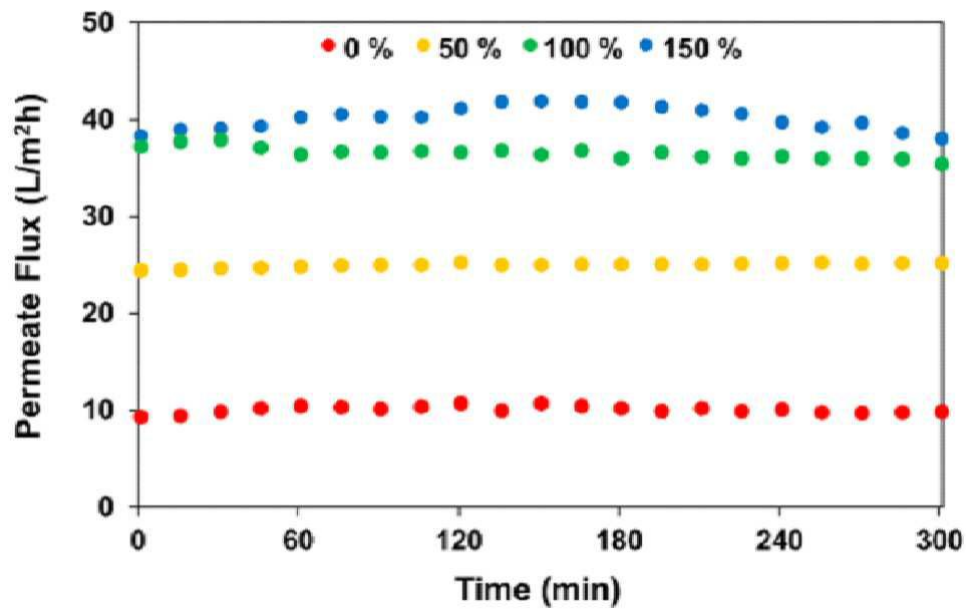
도면8



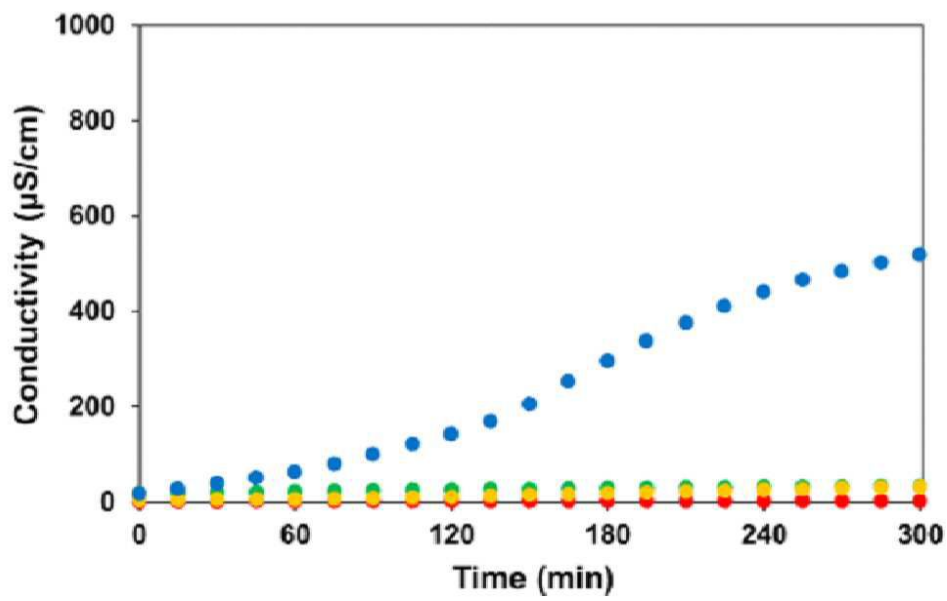
도면9



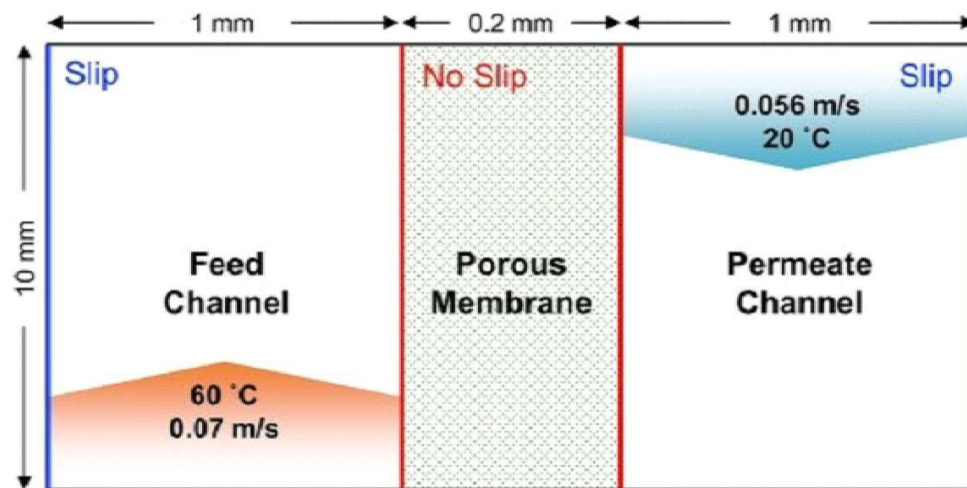
도면10



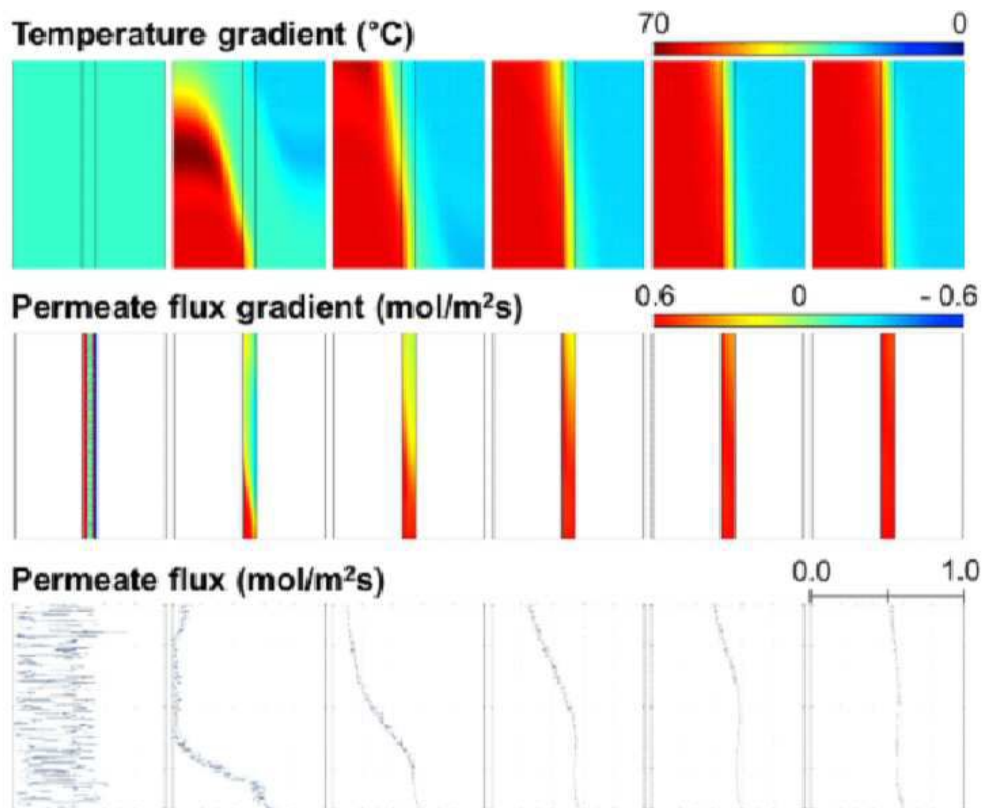
도면11



도면12



도면13



도면14

