(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121853
(43) 공개일자 2018년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/027 (2013.01)
B01D 67/0041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0132428(분할)
(22) 출원일자 2018년10월31일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2018-0099028
원출원일자 2018년08월24일
심사청구일자 2018년08월24일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
송인혁
경상남도 창원시 성산구 성주동 한림푸르지오아파트 102동1402호
하장훈
경상남도 창원시 성산구 토월로 27번길 18, 성남꿈에그린아파트 107-304
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법**

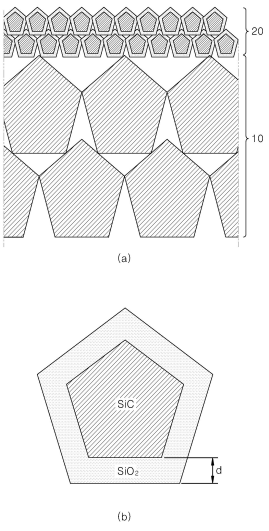
(57) 요 약

산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

다공성 세라믹 지지층 상에 SiC를 이용하여 코팅층을 형성시킨 후 산화 분위기에서 소결하여 SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막을 형성시킨다. 이러한 SiO_2 산화막의 낮은 결합 온도를 활용하여 수처리용 세라믹 분리막을 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층; 및 상기 다공성 세라믹 지지층 상에 형성된 SiC층;을 포함하고, 상기 SiC층은 표면에 SiO_2 산화막이 형성된 SiC 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
(72) 발명자
이종만
경상남도 창원시 성산구 창이대로881번길 19, 111동 803호

사여드 자이검 아바스 부카리
경상남도 창원시 성산구 상남동 66 재료연구소기숙사

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5140
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 환경고도 청정화용 수처리 소재공정 기술개발(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅하는 단계; 및

(b) 상기 코팅된 결과물을 950~1050℃에서 2~3.5시간 동안 소결시키는 단계;를 포함하고,

SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막을 형성하는 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 SiC 입자의 산화도가 12~15%가 되도록 소결시키는 것인 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 SiO_2 산화막의 두께가 0.028~0.035㎛가 되도록 소결시키는 것인 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, SiC층은 평균 기공 크기가 0.05~0.5㎛인 기공을 포함하는 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 SiC 입자의 평균 입경은 1㎛ 이하인 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수처리용 세라믹 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄화규소(SiC) 분말 표면에 형성되는 SiO_2 산화막을 이용한 수처리용 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 다공성 세라믹은 저밀도, 낮은 열전도도 및 저 유전상수 등의 독특한 특성으로 인하여 다 방면에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히, 다공성 세라믹으로 형성된 분리막은 식료품이나 의약품의 정제, 폐기가스의 여과 등

다양한 산업적 응용분야를 가지며, 그 중에 대표적인 것은 수질 정화용 분리막으로 사용되는 것이다. 산업적으로는 고분자 분리막이 광범위하게 사용되고 있지만, 고분자 분리막은 기계적 강도가 낮고, 화학적 안정성이 떨어지며, 온도 저항성이 낮은 단점이 있다.

[0004] 반면, 다공성 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 내산성이 우수하고, 고온 안정성이 우수하여 고분자 분리막 보다 가혹한 조건, 예를 들면, 강산성, 강알칼리성, 유기용매, 기름을 포함하는 용액의 분리 및 정화에 사용 가능하고, 고온에서도 사용할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 다공성 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 생물학적 저항성이 우수하여 내구성이 우수한 장점을 갖는다.

[0005] 일반적으로 상용화되고 있는 알루미나 소재의 수처리용 세라믹 분리막은 표면에 양(+) 전하를 띠고 있어서 음(-) 전하를 띠고 있는 유기물에 대해서는 파울링(fouling)에 의한 오염 가속화가 유발된다. 따라서, 우수한 유량 및 내오염성에 대한 개선이 필요하며, 이를 위하여 표면이 음전하를 띨 수 있는 새로운 세라믹 분리막이 필요한 실정이다.

[0006] 한편, 탄화규소(SiC)계 분리막은 표면에 음(-) 전하를 띠고 있어서 음(-) 전하를 띠고 있는 유기물에 대해서는 반발력을 유발하여 파울링(fouling)에 의한 오염 가속화를 개선시킬 수 있다.

[0007] 그러나, 이와 같은 SiC 소재는 소결 온도가 1800℃ 이상으로 매우 높아서 제조가 용이하지 않고, 상용화가 어려운 문제점이 있어, 저온 소결 공정 개발을 통하여 경제성 있는 분리막을 제조할 필요가 있다.

[0008] 기존의 탄화규소계 분리막의 소결 온도를 낮추기 위하여, 다양한 조성이 혼합된 저융점의 유리 성분과 점토성분을 포함시켜 반응 온도를 낮추려는 노력을 시도하였으나, 반응 온도를 1300℃ 이하로 낮추거나 내구성이 우수한 분리막을 제조하기에는 한계가 있다.

[0009] 이와 관련된 선행 문헌으로는 J.H. She (J. H. She, Z. Y. Deng, J. Daniel-Doni, and T. Ohji, "Oxidation Bonding of Porous Silicon Carbide Ceramics," J. Mater. Sci. 37 [17] 3615-22 (2002).)가 있으며, 이 논문은 벌크 상태의 탄화규소를 산화 소결하는 기술에 관한 것이다.

[0010]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 1050℃ 이하의 저온에서 소결이 가능한 수처리용 세라믹 분리막을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013]

과제의 해결 수단

[0014] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 수처리용 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층; 및 상기 다공성 세라믹 지지층 상에 형성된 SiC층;을 포함하고, 상기 SiC층은 표면에 SiO_2 산화막이 형성된 SiC 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 SiC 입자의 평균 입경은 1㎛ 이하일 수 있다.

[0016] 상기 SiC층은 평균 크기가 0.05~0.5㎛인 기공을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 SiC 입자의 산화도는 12~15%일 수 있다.

[0018] 상기 SiO_2 산화막의 두께는 0.028~0.035㎛일 수 있다.

[0019] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법은 (a) 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 결과물을 950~1050℃에서 소결하는 단계;를 포함하고, SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 소결은 2~4시간 동안 수행될 수 있다.

[0021] 상기 SiC층은 평균 입경이 0.05~0.5㎛인 기공을 포함할 수 있다.

[0022]

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 수처리용 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 이용하여 코팅층을 형성한 후, 산화 분위기에서 열처리하여 SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막을 형성하여 제조된다.

[0024] SiO_2 산화막은 1050℃ 이하의 온도에서 SiC 분말을 소결하여 형성되는데 이렇게 낮은 결합 온도를 활용함으로써, 기존 벌크 상태의 SiC의 소결 온도인 1800℃ 이상의 온도를 1050℃ 이하로 저하시킴에 따라, 경제성 있는 분리막을 제조할 수 있다.

[0025] 또한, 소결 시 SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막은 불순물이 포함되지 않아서 화학적으로 매우 안정한 장점을 가지고 있다.

[0026] 아울러, 산화 처리된 SiC를 이용한 세라믹 분리막은 수처리 필터로서 응용 효과가 우수할 것으로 기대된다.

[0027]

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막의 개략도(a)와 SiC 분말 표면에 SiO_2 산화막이 형성된 단면도(b)를 나타낸 것이다.

도 2는 종래 코팅 및 소결 시 코팅층의 수축에 의한 결함을 나타내는 수처리용 세라믹 분리막의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 코팅 및 소결에 따른 수처리용 세라믹 분리막의 단면도이다.

도 4는 SiC 입자의 산화도에 따른 SiC층의 수투과도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 두께에 따른 SiC층의 수투과도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 7은 본 발명의 SiC층의 소결 시간에 따른 수투과도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 압출 후 소결된 점토 결합 SiC 평관형 지지층의 형태(a)와 미세조직(b)을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 SiC 평관형 지지층 상에 SiC층이 형성된 미세조직의 단면도를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 SiC층을 1시간 동안 온도를 변화하여 SiC층의 미세구조를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 SiC층의 기공 크기 분포를 수은 함침 공정을 활용하여 나타낸 결과이다.

도 12는 본 발명의 SiC층을 1시간 동안 온도 변화를 주었을 때, 수투과도의 변화를 나타낸 결과이다.

도 13은 본 발명의 SiC층을 1000℃에서 소결 시간의 변화를 주었을 때, 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 SiC층을 1000℃에서 소결 시간의 변화를 주었을 때, 수투과도의 변화를 나타낸 것이다.

도 15는 다공성 알루미나 지지층 상에 산화 결합된 SiC층을 1000℃에서 3시간 소결한 후의 미세구조를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0031] 본 발명은 SiC 분말을 지지층 상에 코팅한 후 산화 분위기 또는 대기 분위기에서 소결하여, SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 결합을 이용한 수처리용 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 즉, 산화 공정 시 형성되는 SiO_2 산화막이 부피 팽창을 유발하여, 일반적인 소결 시 코팅층의 수축에 의한 결함을 방지할 수 있는 세라믹 분리막을 제조할 수 있다.

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막의 개략도(a)와 SiC 분말 표면에 SiO_2 산화막이 형성된 단면도(b)를 나타낸 것이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 수처리용 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층(10) 및 상기 다공성 세라믹 지지층 상에 형성된 SiC층(20)을 포함한다.

[0034] 다공성 세라믹 지지층(10)

[0035] 본 발명의 다공성 세라믹 지지층은 탄화규소(SiC), 알루미나(Al_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2) 중 1종 이상을 포함하는 세라믹으로 형성될 수 있으며, 공극률이 40~60%일 수 있다.

[0036] 다공성 세라믹 지지층(10)에 포함되는 기공은 평균 크기가 1~3㎛일 수 있으며, SiC층(20)에 포함되는 기공의 평균 크기보다 대략 3배 이상 큰 기공일 수 있다.

[0037] SiC층(20)에 포함되는 기공은 네트워크 구조가 발달된 구조로 상호 연결된 기공 구조일 수 있다.

[0038] 일반적으로 기공은 기공의 벽면이 모두 닫힌 구조인 독립 기공(closed cell) 또는 기공의 벽면 중 일부가 열린 구조인 연속 기공(opened cell)으로 분류될 수 있다.

[0039] 본 발명의 기공은 열린 기공, 즉, 연속 기공(opened cell)으로, 기공의 벽면 중 일부가 열린 구조로 형성되어 다른 기공과 상호 연결된 기공(inter-connected pore)이다. 이처럼, 다공성 세라믹 지지층(10)이 1~3㎛ 입경의 상호 연결된 기공을 포함함으로써, 지지층(10)의 내부까지 상호 연결된 기공이 형성되어 수투과도가 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0040] SiC층(20)

[0041] 상기 다공성 세라믹 지지층(10) 상에는 SiC층(20)이 형성된다.

[0042] 도 1에서 도시한 바와 같이, SiC층(20)은 SiC 입자를 포함하는 코팅층으로, 상기 SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막이 형성되어 있다. 이러한 SiO_2 산화막은 부피 팽창을 유발하여, 일반적인 소결 시 코팅층의 수축에 의한 결함을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0043] 도 2는 종래 코팅 및 소결 시 코팅층의 수축에 의한 결함을 나타내는 수처리용 세라믹 분리막의 단면도이고, 도 3은 본 발명의 코팅 및 소결에 따른 수처리용 세라믹 분리막의 단면도이다.

[0044] 도 3을 참조하면, SiC의 산화 결합에 의해 부피 팽창이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에서는 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말을 소결하여 형성되는 SiC 입자를 포함함으로써, 기존 벌크 상태인 SiC의 소결 온도가 1800℃인 것에 비해 소결 온도를 1050℃ 이하로 낮출 수 있다. 즉, 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 입자를 포함하는 경우, 기존 벌크 상태의 SiC에 비해 산소 공급이 원활하여 산화 공정이 효율적으로 작용하게 되고, 내구성이 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0046] 또한, SiC층(20)은 상호 연결된 기공이 유지되어 투수성이 우수한 효과를 제공할 수 있다. 상호 연결된 기공은 전술한 바와 같이, 기공의 벽면 중 일부가 열린 구조로 형성되어 다른 기공과 연결된 상호 연결된 기공(inter-connected pore)이다.

[0047] 이러한 기공의 평균 크기는 0.05~0.5㎛일 수 있으며, 0.05㎛ 미만인 경우, 기공의 크기가 너무 작아 분리막의 수투과도가 저하될 수 있다. 반대로, 0.5㎛를 초과하는 경우, 기공의 크기가 증가하여 수투과도는 증가하나 분리 효과가 저하되어 응용 분야가 적어진다. 무엇보다도 산화 결합력 증진을 위해 1100℃ 이상의 고온에서 4시간 이상 열처리를 통해 산화 결합 공정이 필요하다는 단점이 있다.

[0048]

[0049] 도 4는 SiC 입자의 산화도에 따른 SiC층의 수투과도를 나타낸 그래프이다.

[0050] 도 4를 참조하면, 산화도가 9~11% 구간에서는 투과도(permeability)가 점진적으로 증가하고, 11% 이후부터 투과도의 증가 기울기가, 11% 이전 대비, 급격히 증가하는 현상이 관찰된다. 그 이후, 산화도가 14%일 때, 투과도가 최대치를 보인다.

[0051] 따라서, 투과도의 증가 기울기는 산화도가 대략 12% 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0052] 한편, 산화도 14% 이후의 투과도는 14% 이전의 투과도 변화와 비슷하게 급격히 감소하는 거동을 보인다.

[0053] 따라서, 투과도의 감소 기울기는 산화도가 대략 15% 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0054]

[0055] SiC 입자의 산화도, 즉, SiO_2 로의 변환 정도는 Hoffmann et.al., 등의 공식에 의해 산화도를 이론적으로 측정할 수 있다.

[0056] SiC가 SiO_2로 완전히 산화된 경우 SiC층의 전체 무게($MSiO_2$)가, SiC가 부분적으로 산화된 경우 SiC층의 무게(MSiC)보다 49.875중량%가 증가하게 된다.

[0057] [식 1]

[0058] 수율(yield, %) = {($MSiO_2$-MSiC)/ MSiC} Y 100 = 49.875%

[0059] 이를 근거로, SiC가 부분적으로 산화된 경우의 SiC층 무게 대비 완전히 산화된 경우의 SiC층 무게를 계산함으로써, 식 3의 산화도(%)를 측정할 수 있다.

[0060] 산화도(percentage of SiC Oxidation)의 무게 변화 △m(sample)%는 식 2를 이용하여 계산될 수 있으며, △m(sample)%는 대략 6.5~7.5%일 수 있다.

[0061] 식 2에서 Sintered sample weight는 SiO_2 산화막이 형성된 SiC 입자를 의미하고, Green sample weight는 SiO_2 산화막이 없는 SiC 입자를 의미한다.

[0062] [식 2]

$$\Delta m\ (sample)\% = \frac{\text{Sintered sample weight} - \text{Green sample weight}}{\text{Green sample weight}}\ X\ 100$$

[0063]

[0064] [식 3]

$$percentage\ of\ SiC\ Oxidation = \frac{\Delta m\ (sample)\%}{49.875\%}\ x\ 100$$

[0065]

[0066] 본 발명의 SiC 입자는 도 4에서와 같이, 산화도는 12~15%일 수 있으며, 이 범위를 벗어나는 경우, 수투과도가 저하됨을 확인할 수 있다.

[0067] 도 5는 SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 두께에 따른 SiC층의 수투과도를 나타낸 그래프이다. 도 1의 (b) 및 도 5에서와 같이, 상기 SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 두께(d)가 0.028~0.035㎛ 범위를 만족하는 경우, 400L · m^{-2} · h^{-1} · bar^{-1} 이상의 우수한 수투과도를 나타낼 수 있다.

[0068] 도 5를 참조하면, 산화막의 두께(d)가 0.022~0.027㎛ 구간에서는 투과도(permeability)가 점진적으로 증가하고, 0.027㎛ 이후부터 투과도의 증가 기울기가, 0.027㎛ 이전 대비, 급격히 증가하는 현상이 관찰된다. 그 이후, 산화막의 두께(d)가 0.034㎛일 때, 투과도가 최대치를 보인다.

[0069] 따라서, 투과도의 증가 기울기는 산화막의 두께(d)가 대략 0.028㎛ 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0070] 한편, 산화막의 두께(d)가 0.034㎛ 이후일 때 투과도는 0.034㎛ 이전 투과도 변화와 비슷하게 급격히 감소하는

거동을 보인다.

[0071] 따라서, 투과도의 감소 기울기는 산화막의 두께(d)가 대략 0.035㎛ 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0072] 이처럼, 다공성 세라믹 지지층 상에 형성된 SiC층은 내부는 SiC 입자이고, 외부는 SiO_2 산화막이 형성된 입자로 구성되어, SiO_2 산화막에 의해 SiC 입자들끼리 결합되고 상기 지지층과 SiC층이 서로 결합됨으로써, 열린 기공의 연결성을 유지함에 따라, 분리막의 내구성과 수투과도가 우수한 효과가 있다.

[0073]

[0074] 도 6은 본 발명에 따른 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

[0075] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 수처리용 세라믹 분리막의 제조 방법은 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅하는 단계(S110) 및 소결하는 단계(S120)를 포함한다.

[0076]

[0077] 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅하는 단계(S110)

[0078] 먼저, 다공성 세라믹 지지층(10) 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅한다.

[0079] 상기 다공성 세라믹 지지층(10)은 전술한 바와 같이, 탄화규소(SiC), 알루미나(Al_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2) 중 1종 이상을 포함하는 세라믹으로 형성될 수 있다. 보다 구체적으로는, 통기성 기공을 가지는 세라믹 소재로 유리질이 접합된 탄화규소 지지층, 점토가 결합된 탄화규소 지지층 등이 이용될 수 있다.

[0080] 다공성 세라믹 지지층(10)은 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0081] 평균 입경이 5~10㎛인 SiC 분말과 바인더를 혼합한 혼합물을 20~50시간 동안 숙성시킨 후 압출기를 통해 압출한다. 압출된 소재의 형태는 기공이 평관형 형태일 수 있으며, 이를 상온에서 10~30시간 동안 건조한다. 건조된 지지층은 내부에 존재하는 바인더를 제거하기 위해 300~500℃에서 1~6시간 동안 열처리된다. 그 다음으로, 1300~1500℃에서 30분~3시간 동안 소결한다.

[0082] 그 결과, 다공성 세라믹 지지층은 네트워크 구조가 발달된 상호 연결된 기공이 형성되며, 공극률이 40~60%일 수 있다. 형성된 기공의 평균 크기는 1~3㎛일 수 있다.

[0083] SiC 분말을 포함하는 슬러리는 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말, 증류수, 유기 용매를 포함한다.

[0084] SiC 분말은 전술한 바와 같이, 기존 벌크 상태 SiC의 소결 온도가 1800℃인 것에 비해 소결 온도를 1050℃ 이하로 낮추기 위해, 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말을 사용할 수 있다. 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말은 소결되어 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 입자로 형성된다.

[0085] 증류수는 유기용매와 혼합되며, 유기용매를 희석하는 용도로 사용된다.

[0086] 유기용매는 예를 들어, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 등을 포함할 수 있다. 이소프로필 알코올은 슬러리를 혼합하면서 발생하는 기포를 억제시키며, 균일한 SiC층을 가질 수 있도록 한다. 또한, 이소프로필 알코올은 코팅한 후 건조 속도를 증가시켜서 균일한 건조를 유발시킬 수 있다.

[0087] 폴리비닐알코올은 바인더 역할로 슬러리의 점도를 증가시켜서 SiC 입자의 움직임을 제어하고, 특히, 모세관력에 의해 지지층(10) 내부의 기공 사이로 SiC 입자가 들어가는 것을 방지하는 역할을 한다.

[0088] 또한, 폴리비닐알코올과 폴리에틸렌글리콜의 비율은 1:1~1:2의 혼합비를 만족할 경우, 소결된 SiC층(20)의 미세강도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0089] 슬러리 100중량%에 대하여, SiC 분말 5~20중량%, 증류수 50~70중량%, 유기 용매 25~40중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 슬러리 100중량%에 대하여, 분산제를 1중량% 이하로 더 첨가할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0090] 상기 코팅은 딥코팅, 졸겔코팅 또는 에어로졸 분사 코팅으로 수행될 수 있다. 다공성 세라믹 지지층 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 30㎛ 이하의 두께로 코팅할 수 있어, 얇은 막 형태의 코팅층을 형성할 수 있다.

[0091]

[0092] 소결하는 단계(S120)

[0093] 다음으로, 코팅된 결과물을 950~1050℃에서 소결하여 SiC 입자 표면에 SiO_2 산화막을 형성한다. 소결은 산화 분위기 또는 대기 분위기에서 수행될 수 있다.

[0094] 소결 온도가 950℃ 미만인 경우, SiC 분말들끼리 결합이 불충분하고, SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 성장 속도가 미비하며, 상호 연결된 기공이 충분히 형성되기 어려울 수 있다. 반대로, 1050℃를 초과하는 경우, 950~1050℃에서 소결되는 동안 형성된 상호 연결된 기공이 감소하고, 벽면이 모두 닫힌 구조인 독립 기공(closed cell)이 증가하여 SiC층의 수투과도가 현저히 저하된다.

[0095] 이처럼, 소결은 950~1050℃에서 수행되어 SiO_2 산화막의 성장을 촉진시킬 수 있으며, 상호 연결된 기공을 유지할 수 있다.

[0096] 아울러, 소결은 대략 1000℃에서 2~4시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 2.5~3.5시간 동안 수행되는 것이 보다 바람직하다. 도 7을 참조하면, 소결 시간이 2시간 미만인 경우, SiC 입자 표면에 형성되는 SiO_2 산화막의 성장 속도가 미비하고, 상호 연결된 기공이 충분히 형성되기 어려울 수 있어, 수투과도가 저하되는 문제점이 있다. 반대로, 소결 시간이 4시간을 초과하는 경우, 2시간 미만 동안 소결한 경우와 유사한 산화도를 보이며, SiC층의 수투과도가 $438L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ 이하로 다시 감소하게 된다.

[0097]

[0098] 따라서, SiC층이 2~4시간의 소결 유지 시간을 만족함으로써, $400L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ 이상의 우수한 수투과도를 나타낼 수 있다.

[0099] 본 발명의 소결에 의한 SiC층(20)은 평균 크기가 0.05~0.5㎛인 기공을 포함하며, 이는 다공성 세라믹 지지층(10)에 포함되는 기공의 평균 크기보다 작다.

[0100] 이처럼, 본원발명은 다공성 세라믹 지지층(20) 상에 SiC 분말을 포함하는 슬러리를 도포하여 산소 또는 대기 분위기에서 소결하여 SiC 입자 표면을 산화시킴과 동시에 결합시킴으로써, 수처리용 세라믹 분리막을 제조한다.

[0101]

[0102] 일반적으로, 소결된 지지층 위에 입자로 형성된 코팅층을 동시에 소결할 경우 소결 공정 시 발생하는 입자간의 결합이 코팅층의 수축을 발생시켜서, 심한 경우 지지층과 코팅층 사이에 결함을 발생시킨다.

[0103] 그러나, 본원발명은 전술한 바와 같이, SiC의 산화 시 형성되는 SiO_2 산화막을 이용한 결합 반응에서는 SiO_2 산화막에 의해 부피 증대를 유발함으로써, 코팅층의 수축에 의한 결함을 방지할 수 있어, 내구성이 우수한 수처리용 세라믹 분리막을 제조할 수 있다.

[0104] 아울러, 벌크 상태의 SiC에 비해 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말은 소결 분위기에 대한 민감성이 매우 우수하며, 산화 분위기에서 소결 시 산소 공급이 원활하여 기존의 벌크 상태의 SiC에 비해 반응 속도가 향상된다.

[0105]

[0106] 이와 같이 산화 처리된 SiC를 이용한 수처리용 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0107] **1. 수처리용 세라믹 분리막의 제조 및 물성 결과**

[0108] 다공성 세라믹 지지층의 제조

[0109] 먼저, 평균 입경이 6.7㎛인 SiC 분말 92중량%과 평균 입경이 2.1㎛인 점토 8중량%를 혼합하였다. 평관형 지지층으로 압출하기 위해 혼합된 원료분말 100중량부에 대하여, 메틸셀룰로즈(methyl cellulose) 0.2중량부를 압출 바인더로 첨가하였다. 증류수는 원료분말 100중량부에 대하여, 0.3중량부를 첨가하여 혼합하였다. 혼합물은 48시간 동안 숙성시킨 후 압출기(KTE-50S, Kosentech, Korea)를 통해 압출하였다.

[0110] 압출된 소재의 형태는 도 8의 (a)에서와 같이, 평관형 형태이다. 보다 구체적으로는, 너비가 50㎜이고, 높이가 4㎜이며, 길이가 20㎝인 형태이며, 내부에 16개의 구멍(가로, 세로 각각 2㎜)이 형성되어 있다.

[0111] 압출된 소재는 상온에서 24시간 동안 건조하고, 내부에 존재하는 바인더를 제거하기 위해 400℃에서 4시간 동안

열처리하였다. 그 후, 1400℃에서 1시간 동안 소결하여 다공성 세라믹 지지층을 제조하였다.

[0112] 제조된 다공성 세라믹 지지층의 파괴강도(bending strength)는 46MPa±2.74%로 나타났다.

[0113] 도 8의 (b)에서와 같이, 다공성 세라믹 지지층의 미세구조는 조대한 기공 조의 네트워크 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이때, 공극률은 47%이고, 기공의 평균 크기는 1.8㎛로 형성되었다. 다공성 세라믹 지지층의 수투과도 측정을 위해 순수한 물을 사용하였으며, 수투과도는 5.5 x 10^{3} L · m^{-2} · h^{-1} · bar^{-1}으로 높은 값을 나타내었다.

[0114] SiC층의 제조

[0115] 앞서 제조된 다공성 세라믹 지지층 상에 딥코팅을 이용하여 SiC층을 형성하였다.

[0116] 먼저, 슬러리 100중량%에 대하여, SiC 분말 8중량%, 증류수 59중량%, 이소프로필 알코올(Samchun Chemicals, Korea) 30중량%, 폴리비닐 알코올 1중량%, 폴리에틸렌글리콜 1중량%, 분산제로 Darvan-CN 1중량%를 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

[0117] 상기 SiC 분말(F15-A, 비표면적 15m^{2}/g, H.C. Starck Ceramics GmbH, Germany)은 평균 입경이 0.55㎛이다.

[0118] 딥코팅 조건은 30초의 함침시간(dipping time), 1mm/s의 당김속도(withdrawal speed)로 진행되었으며, 딥코팅 후 상온에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 결과물은 900~1300℃ 범위에서 1~4시간 동안 3℃/min의 승온속도로 소결하였다.

[0119] - 파단 강도는 4점 곡강도 측정법(Instron 4206 testing system)을 이용하여 측정하였다.

[0120] - 기공의 특성 평가로 미세구조의 측정은 주사전자현미경(JSM-5800, JEOL, Japan)을 이용하였으며, 기공의 크기 분포는 수은 함침법(mercury porosimeter Autopore IV 9510 system, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다. 또한, 평관형 수처리용 세라믹 분리막의 수투과 특성은 수투과 평가 장치 (MTS2000, Sam Bo Scientific, Korea)를 활용하였다.

[0121]

[0122] 도 9는 본 발명에 따른 SiC 평관형 지지층 상에 SiC층이 형성된 미세조직의 단면도를 나타낸 것이다. 표면이 일정하게 평평하고 크랙과 같은 결함이 발견되지 않았으며, SiC 입자가 지지층 내부로 들어가지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0123] 이와 같이, 결함이 없는 코팅 구조를 가지는 것은 슬러리에 포함되는 평균 입경이 1㎛ 이하인 SiC 분말이 이소프로필 알코올과 폴리비닐 알코올과 같은 유기 용매와 적절한 혼합비로 혼합되었기 때문이다.

[0124] SiC의 산화 공정은 대부분 수동적 산화(passive oxidation) 거동을 보이고 있다. 수동적 산화 거동은 산화 시 SiC 입자 표면에 형성되는 비정질 SiO_2 입자의 성장으로 인하여 SiC층의 중량 및 부피를 증대시킨다. 특히, 산화 분위기에서 소결 온도 및 소결 시간 등의 변화는 산화에 의한 SiO_2의 형성 및 이에 따른 무게 증가 등 중요한 영향을 미친다.

[0125]

[0126] 도 10은 본 발명의 SiC층을 1시간 동안 온도를 변화하여 SiC층의 미세구조를 나타낸 것이다. 도 10을 참조하면, 900℃에서는 산화에 의한 미세구조 변화가 없지만, 1000℃부터 1300℃로 소결 온도가 증가함에 따라 산화에 의한 표면 미세구조가 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 1000℃ 이상의 높은 소결 온도에서는 SiC 입자 표면에 SiO_2 형성이 촉진되는 것을 관찰 할 수 있었다.

[0127] 도 11은 본 발명의 SiC층의 기공 크기 분포를 수은 함침 공정을 활용하여 나타낸 결과이다. 도 11에서 좌측의 피크는 지지층의 기공 크기를 나타낸 것이며, 우측의 피크는 SiC층의 기공 크기를 나타낸 것이다. SiC층의 기공은 약 0.075 - 0.155㎛인 기공 크기를 나타내고 있다. 특히, 소결 온도가 증가함에 따라 기공 크기는 증가하고 있으며, 수은 함침의 정도를 나타내는 Y축의 높이는 감소하는 경향을 보여주고 있다.

[0128] 이는 산화 분위기의 소결 온도가 증가함에 따라 개기공이 감소하고, 수은의 함침량이 줄어들어 나타나는 현상이다.

[0129] 도 12는 본 발명의 SiC층을 1시간 동안 온도 변화를 주었을 때, 수투과도의 변화를 나타낸 결과이다. 수투과도

는 아래와 같은 식을 통하여 계산된다.

[0130] $$J = \frac{f}{S \cdot P}$$

[0131] J : 수투과도 (permeance), $L \cdot m^{-2} \ h^{-1} \ bar^{-1}$

[0132] f : 필터 유량 (l/h),

[0133] S : 분리막 면적 (m^2),

[0134] P : 가압력 (transmembrane pressure), bar

[0135] 도 12에서 관찰된 바와 같이, 수투과도는 소결 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

[0136] 일반적으로 수투과도에 미치는 요소로는 코팅층 두께, 공극률, 기공의 크기 등이 있다. 본 발명에서는 동일한 두께의 SiC층으로 평가를 한 결과로, 소결 온도의 증가로 인하여 기공 크기가 증가함에도 불구하고 수투과도가 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 소결 온도의 증가로 인하여 기존에 형성된 개기공의 연결성이 저해되어, 통기성에 기여하는 개기공 네트워크가 감소함에 기인하는 것으로 판단된다.

[0137] 수투과도는 900℃에서 400 LMH 이상을 보여 주고 있으나, 낮은 소결 온도로 인하여 SiC층의 기계적 견고함이 떨어진다. 이에 반하여, 1000℃에서의 수투과도는 거의 유사한 325LMH 이상을 보여주고 있으나, 상대적으로 높은 기계적 내구성을 보여 준다. 소결 온도가 계속 증가하는 1100℃, 1200℃의 경우에는 수투과도가 200~300LMH의 매우 낮은 값을 보여 주었으며, 1300℃의 소결 온도에서는 수투과도가 거의 제로에 가까운 값을 보여준다.

[0138] 특이한 점은 일반적으로 벌크(bulk) 형태의 SiC 분말을 1000℃에서 산화 결합시킬 경우 기계적 내구성이 좋지 않지만, 본 발명의 SiC층에서는 매우 우수한 내구성을 보여 주고 있다. 이는 두께가 매우 작은 SiC층이 일반적인 두꺼운 시편에 비하여 산화 공정의 핵심인 산소 공급이 원활하여, 산화 공정이 매우 효과적으로 작용하기 때문이다.

[0139] 도 13에서와 같이 기공 크기 분포는 소결 유지 시간이 증가함에 따라 기공 크기에는 변화를 주지는 않고 있다. 그러나 소결 유지 시간이 증가함에 따라서 수은 함침법에 의해 측정된 수은의 함침된 양은 증가하고 있으며, 이는 수투과도의 증가를 기대할 수 있다.

[0140] 도 14는 본 발명의 SiC층을 1000℃에서 소결 시간의 변화를 주었을 때, 수투과도의 변화를 나타낸 것으로, 1000℃에서 소결한 경우, 소결 유지 시간이 증가함에 따른 수투과도의 변화를 나타낸 것이다. 소결 유지 시간이 1시간에서 3시간으로 증가함에 따라서 수투과도는 325 LMH 에서 700 LMH로 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

[0141] 그러나, 이에 반하여 소결 유지 시간이 4시간으로 증가함에 따라, 수투과도가 다시 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 매우 고무적인 결과로, 3시간을 기준으로 산화도의 증가는 수투과도에 부정적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

[0142] 이는 4시간의 소결 유지 시간은 1100℃에서 1시간에 소결한 경우와 유사한 산화 정도를 보여 주는 것으로, 이는 적정 산화도에 비하여 높기 때문으로 판단된다.

[0143] 즉, 본 발명에서는 소결 온도 및 소결 유지 시간을 적절히 제어함으로써, 우수한 수처리용 세라믹 분리막 제조가 가능하다.

[0144] 추가적인 실시예로서 본 예는 기존의 반응소결 구조가 지지체에 대한 영향을 고찰하기 위하여 알루미나 지지체 위에 동일한 조건으로 탄화규소를 코팅한 후 동일한 조건으로 산화분위기에서 소결하였다.

[0145] 도 15는 다공성 알루미나 지지층 상에 산화 결합된 SiC층을 1000℃에서 3시간 소결한 후의 미세구조를 나타낸 것이다. 매우 우수한 SiC층 구조를 얻을 수 있었으며, 이는 SiC의 코팅층의 산화 소결 공정 시, 일반적인 소결 공정에서 발생하는 수축 현상이 발생하지 않기 때문에, 지지층의 조성에 관계없이 우수한 SiC층을 얻을 수 있었다.

[0146] 또한, 이는 SiC층의 견고한 분리막 특성이 지지층과는 무관한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 점토결합 탄화규소 지지층에서 낮은 융점을 가진 점토 성분이 SiC층 쪽에 확산되어 SiO_2 산화막 형성에 영향을 줄 수 있다는 논쟁을 해결할 수 있는 실험 결과임을 알 수 있었다.

[0147] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이

아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

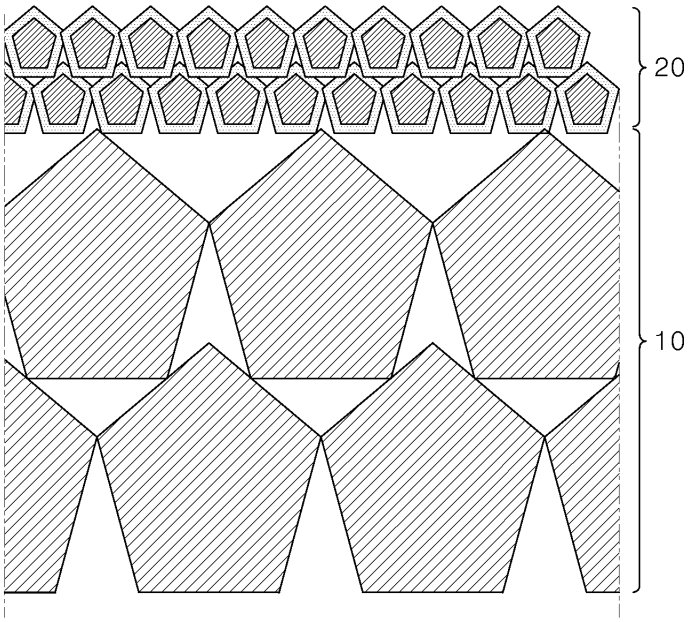
부호의 설명

[0148] 10 : 다공성 세라믹 지지층

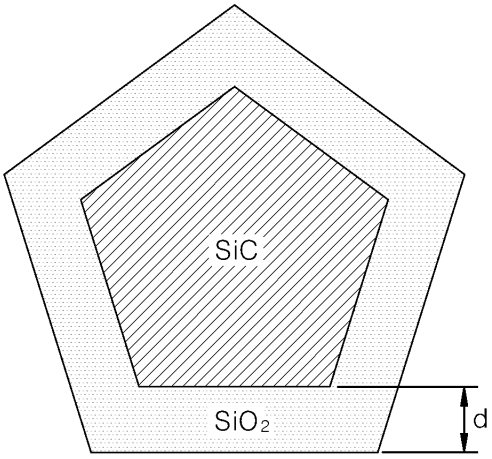
20 : SiC층

도면

도면1



(a)



(b)

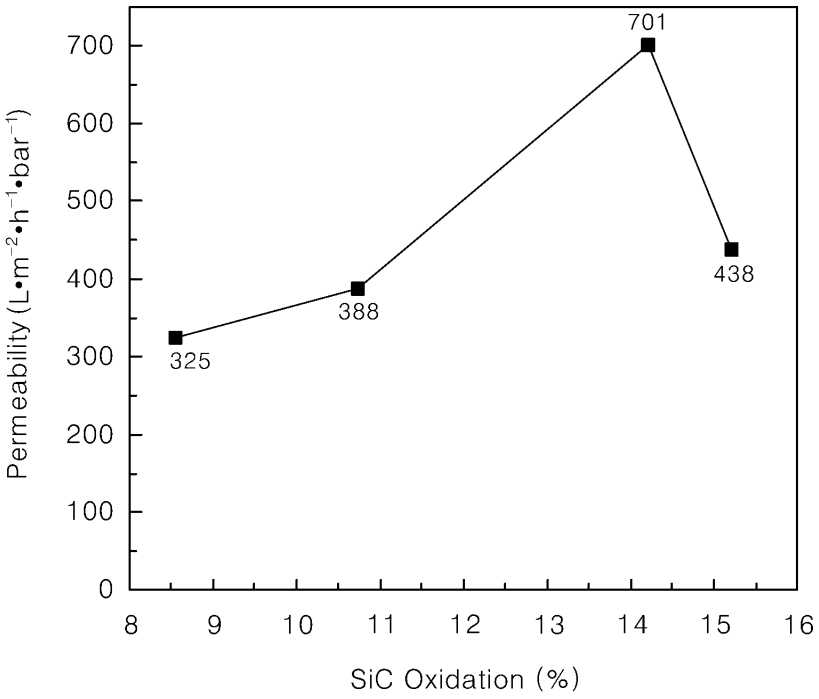
도면2


코팅
소결

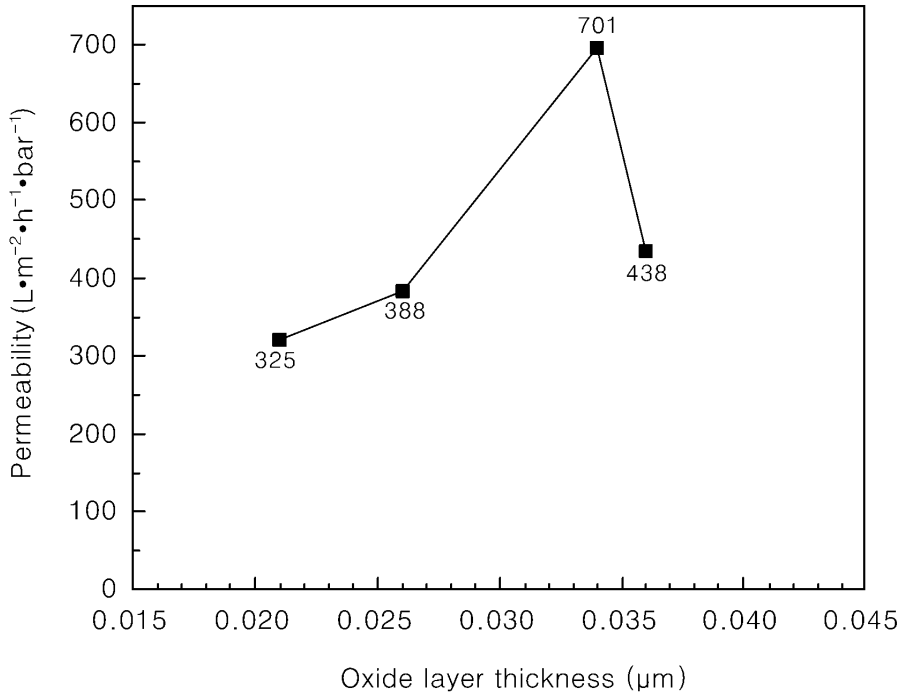
도면3


코팅
산화 결합

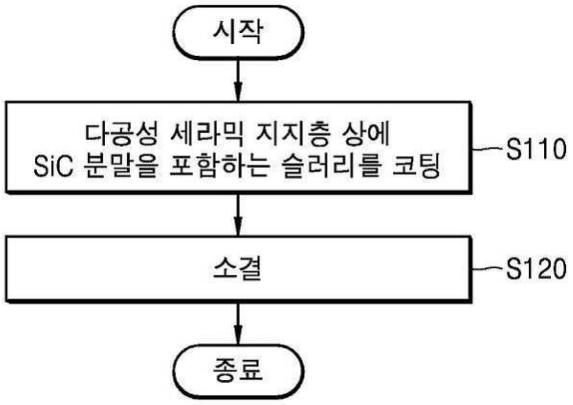
도면4


Permeability (L•m-2•h-1•bar-1)
SiC Oxidation (%)
0
100
200
300
400
500
600
700
8
9
10
11
12
13
14
15
16
325
388
701
438

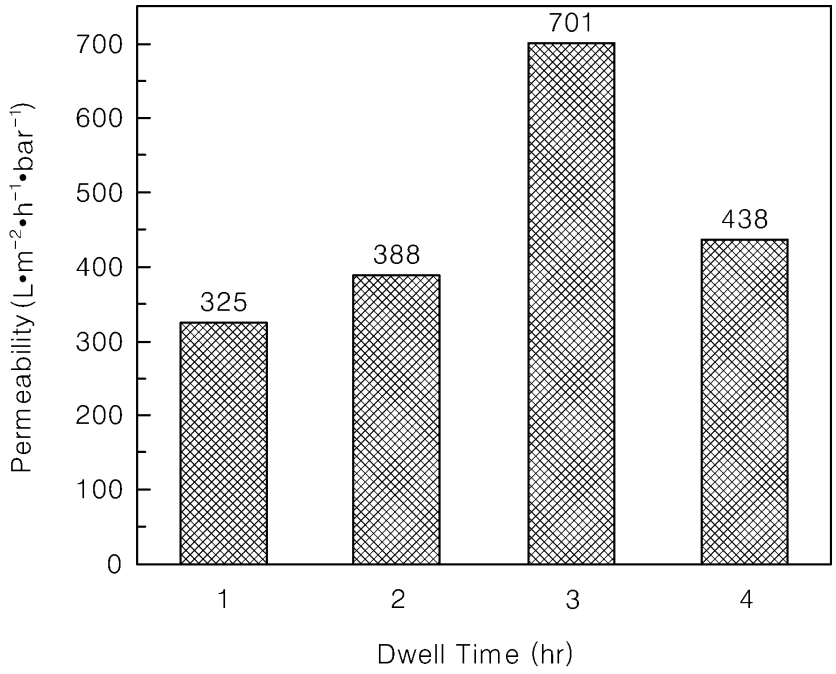
도면5


701
438
388
325
700
600
500
400
300
200
100
0
0.015
0.020
0.025
0.030
0.035
0.040
0.045
Permeability (L•m^{-2}•h^{-1}•bar^{-1})
Oxide layer thickness (μm)

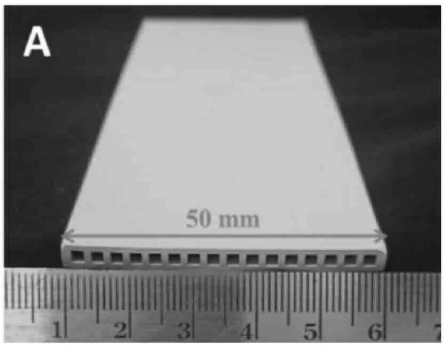
도면6


시작
다공성 세라믹 지지층 상에
SiC 분말을 포함하는 슬러리를 코팅
S110
소결
S120
종료

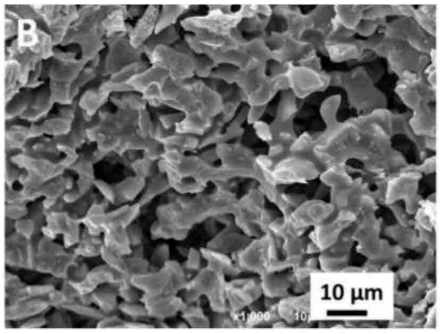
도면7


Permeability (L•m^{-2}•h^{-1}•bar^{-1})
700
600
500
400
300
200
100
0
325
388
701
438
1
2
3
4
Dwell Time (hr)

도면8

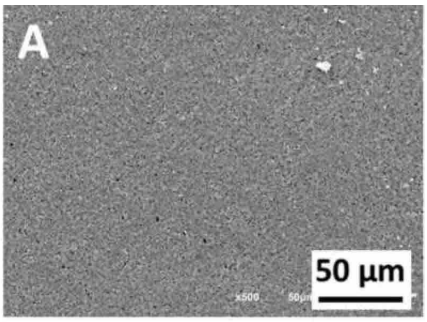

A
50 mm

(a)

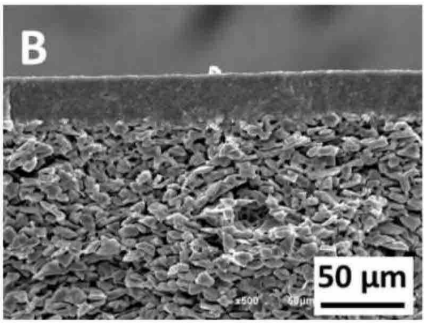

B
10 μm

(b)

도면9

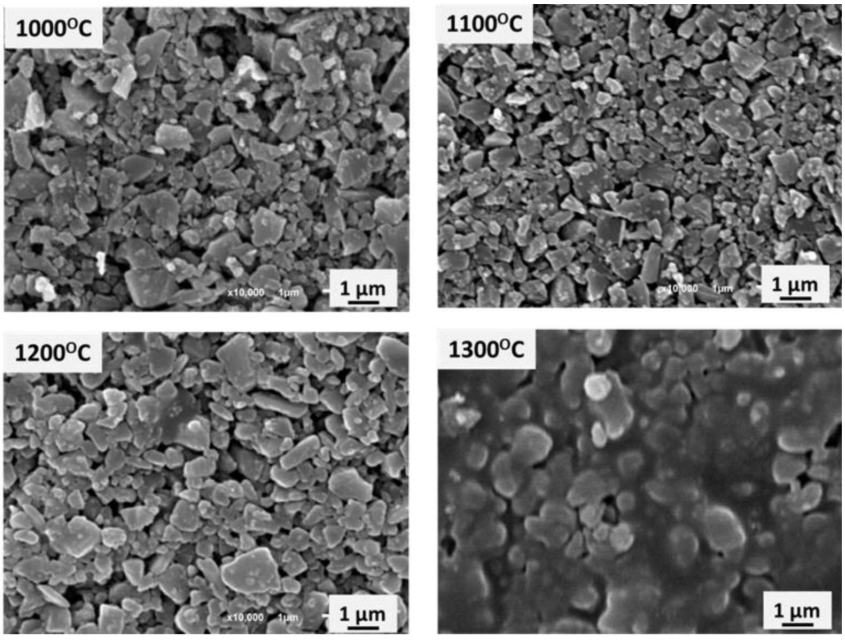


(a)

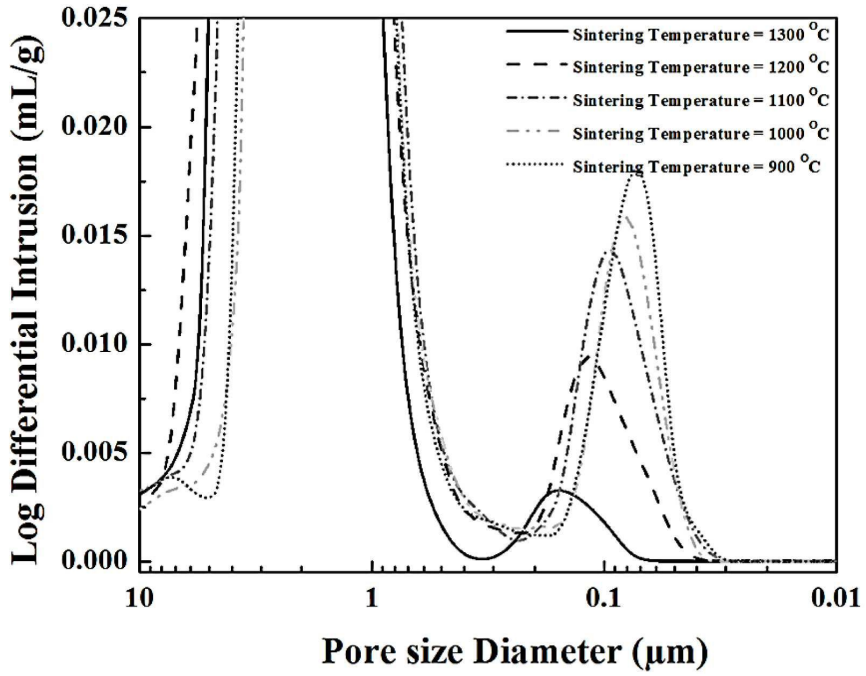


(b)

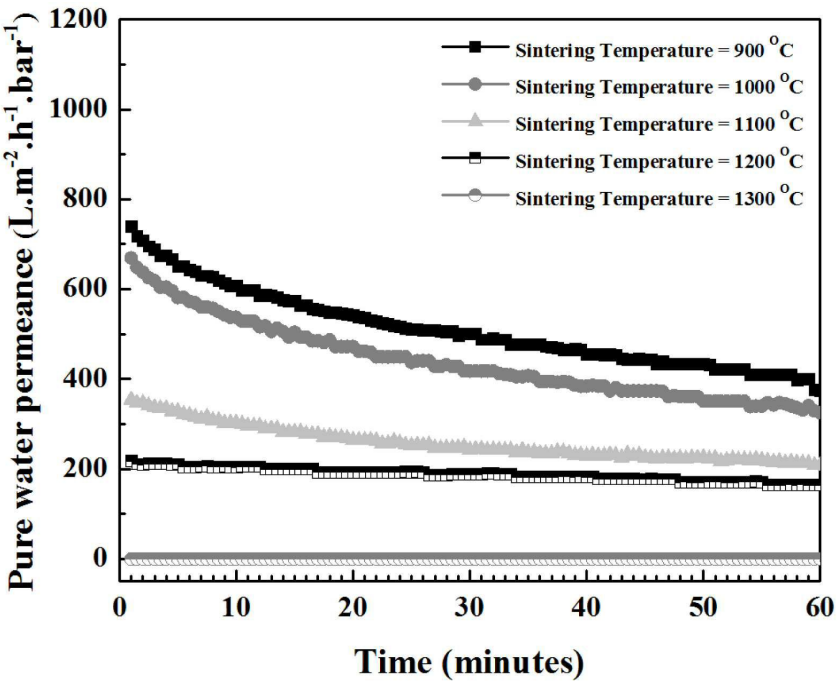
도면10



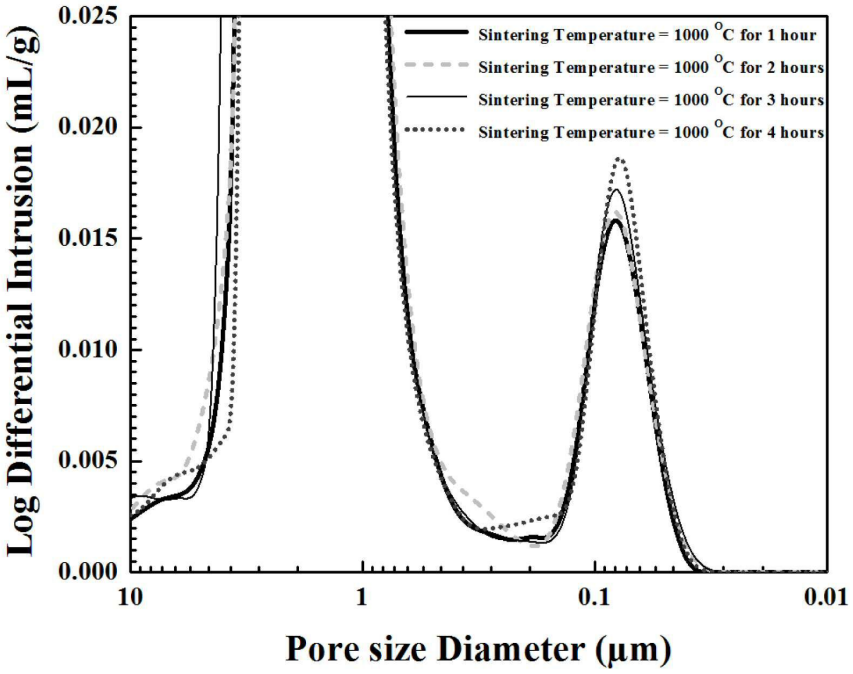
도면11


Log Differential Intrusion (mL/g)
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
10
1
0.1
0.01
Pore size Diameter (μm)
Sintering Temperature = 1300 °C
Sintering Temperature = 1200 °C
Sintering Temperature = 1100 °C
Sintering Temperature = 1000 °C
Sintering Temperature = 900 °C

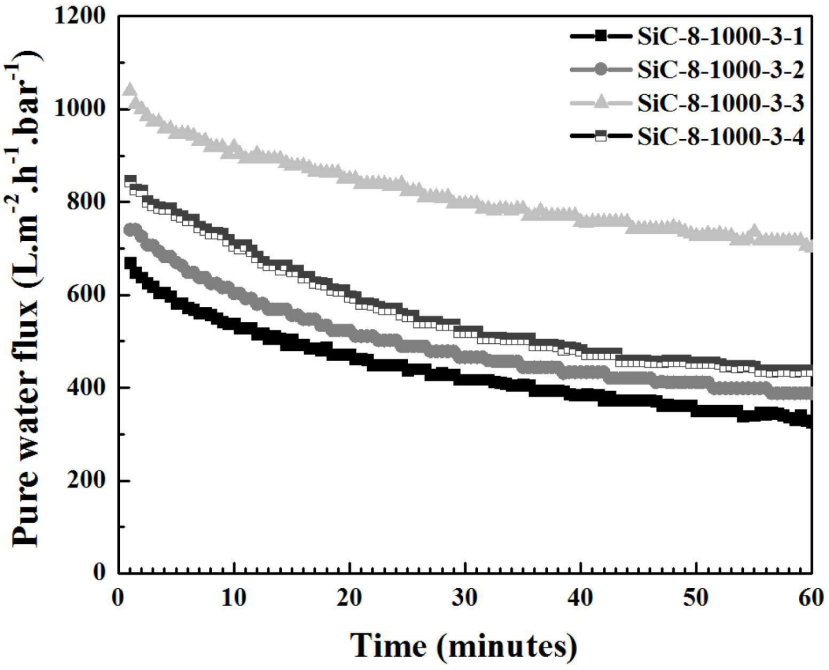
도면12


Pure water permeance (L.m-2.h-1.bar-1)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
Time (minutes)
Sintering Temperature = 900 °C
Sintering Temperature = 1000 °C
Sintering Temperature = 1100 °C
Sintering Temperature = 1200 °C
Sintering Temperature = 1300 °C

도면13


Sintering Temperature = 1000 °C for 1 hour
Sintering Temperature = 1000 °C for 2 hours
Sintering Temperature = 1000 °C for 3 hours
Sintering Temperature = 1000 °C for 4 hours
Log Differential Intrusion (mL/g)
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
10
1
0.1
0.01
Pore size Diameter (μm)

도면14


SiC-8-1000-3-1
SiC-8-1000-3-2
SiC-8-1000-3-3
SiC-8-1000-3-4
Pure water flux (L.m-2.h-1.bar-1)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
60
Time (minutes)

도면15

